

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. Juli 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/48034 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08F 10/00**

Glashütten (DE). **FRAAIJE, Volker** [DE/DE]; Rüster-  
strasse 15, 60325 Frankfurt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12642

(74) **Anwalt: STARK, Vera**; BASF Aktiengesellschaft, 67056  
Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Dezember 2000 (13.12.2000)

(81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) **Angaben zur Priorität**:  
199 62 905.6 23. Dezember 1999 (23.12.1999) DE  
100 44 983.2 11. September 2000 (11.09.2000) DE

(84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US)**: **SCHOTTEK, Jörg**  
[DE/DE]; Mühlgasse 3, 60486 Frankfurt (DE). **OBER-  
HOFF, Markus** [DE/DE]; Taunusstr. 15, 55118 Mainz  
(DE). **BINGEL, Carsten** [DE/DE]; Elsa-Brandström-Str.  
13-15, 65830 Kriftel (DE). **FISCHER, David** [DE/DE];  
Am Petzenberg 2, 67725 Breunigweiler (DE). **WEISS,  
Horst** [DE/DE]; Jahnstr. 23, 67141 Neuhofen (DE).  
**WINTER, Andreas** [DE/DE]; Taunusblick 10, 61479

**Veröffentlicht:**

— *Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title**: TRANSITION METAL COMPOUND, LIGAND SYSTEM, CATALYST SYSTEM AND THE USE OF THE LATTER  
FOR THE POLYMERISATION AND COPOLYMERISATION OF OLEFINS

(54) **Bezeichnung**: ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNG, LIGANDENSYSTEM, KATALYSATORSYSTEM UND SEINE  
VERWENDUNG ZUR POLYMERISATION UND COPOLYMERISATION VON OLEFINEN

(57) **Abstract**: The invention relates to a method for polymerising olefins, in particular to a method for copolymerising propylene  
with additional olefins. The invention also relates to specially selected metallocenes, in particular to those types of metallocenes  
which have different substitutions in position 2 and position 4 on the indenyl ligand, to ligand systems, to highly active catalyst  
systems and to novel polypropylene copolymers. The inventive polymerisation takes place in the presence of the specially selected  
metallocenes.

(57) **Zusammenfassung**: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere ein Ver-  
fahren zur Copolymerisation von Propylen mit weiteren Olefinen, speziell ausgewählte Metallocene, insbesondere solche, die unter-  
schiedlich Substitutionen in Position 2 und Position 4 am Indenylliganden besitzen, Ligandensysteme, hochaktive Katalysatorsys-  
teme sowie neue Polypropylen-Copolymere die durch Polymerisation in Gegenwart der speziell ausgewählten Metallocene erfolgt.



WO 01/48034 A2



Übergangsmetallverbindung, Ligandensystem, Katalysatorsystem und seine Verwendung zur Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere ein Verfahren zur Copolymerisation von Propylen mit weiteren Olefinen, speziell substituierte Metallocene, Ligandensysteme sowie hochaktive Katalysatorsysteme.

Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe von löslichen, homogenen Katalysatorsystemen, bestehend aus einer Übergangsmetallkomponente vom Typ eines Metallocens und einer Cokatalysator-Komponente vom Typ eines Aluminoxans, einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung sind bekannt. Diese Katalysatoren liefern bei hoher Aktivität Polymere und Copolymere mit enger Molmassenverteilung.

20

Bei Polymerisationsverfahren mit löslichen, homogenen Katalysatorsystemen bilden sich starke Beläge an Reaktorwänden und Rührer aus, wenn das Polymer als Feststoff anfällt. Diese Beläge entstehen immer dann durch Agglomeration der Polymerpartikel, wenn Metallocen und/oder Cokatalysator gelöst in der Suspension vorliegen. Derartige Beläge in den Reaktorsystemen müssen regelmäßig entfernt werden, da diese rasch erhebliche Stärken erreichen, eine hohe Festigkeit besitzen und den Wärmeaustausch zum Kühlmedium verhindern. Industriell in den modernen Polymerisationsverfahren in flüssigem Monomer oder in der Gasphase sind solche homogenen Katalysatorsysteme nicht einsetzbar.

Zur Vermeidung der Belagsbildung im Reaktor sind geträgerte Katalysatorsysteme vorgeschlagen worden, bei denen das Metallocen und/oder die als Cokatalysator dienende Aluminiumverbindung auf einem anorganischen Trägermaterial fixiert werden.

Metallocene können, gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren Cokatalysatoren, als Katalysatorkomponente für die Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen verwendet werden. Insbesondere werden als Katalysatorvorstufen halogenhaltige Metallocene eingesetzt, die sich beispielsweise durch ein Aluminoxan in einen polymerisationsaktiven kationischen Metallocenkomplex überführen lassen (EP-A-129368).

45



## 2

Die Herstellung von Metallocenen ist an sich bekannt (US 4,752,597; US 5,017,714; EP-A-320762; EP-A-416815; EP-A-537686; EP-A- 669340; H.H. Brintzinger et al.; Angew. Chem., 107 (1995), 1255; H.H. Brintzinger et al., J. Organomet. Chem. 232 (1982), 5 233). Dazu können zum Beispiel Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen mit Halogeniden von Übergangsmetallen wie Titan, Zirkonium und Hafnium umgesetzt werden.

Aus der EP 576 970 A1 sind Metallocene und entsprechende geträ-  
10 gerte Katalysatorsysteme bekannt.

Die geträgerten Katalysatorsysteme liefern bei technisch relevanten Polymerisationstemperaturen von 50-80 °C Polymere, insbesondere Polypropylene, mit Schmelzpunkten von maximal 156 °C, typische  
15 Werte für solche Systeme liegen lediglich im Bereich um 150 °C.

Im Bereich der Copolymerisation werden meist Copolymere mit niedrigen Molmassen oder geringem Ethen-Einbau erhalten. Wünschenswert in diesem Bereich wäre eine hohe Molmasse und eine hohe Ein-  
20 baurate an Ethen ohne Molmasseneinbruch des Copolymers sowie eine Molmassenerhöhung des resultierenden Copolymers im Vergleich zur Molmasse des Homopolymers.

In EP-A-659757 , Spaleck et al., J. Mol. Catal. A: Chemical 1998, 25 128, 279-287 und EP-A-834519 sind Metallocenverbindungen beschrieben, die zwei unterschiedlich substituierte Indenylliganden enthalten. Dabei zeigt sich, daß diese dort beschriebenen Metallocenverbindungen, bei der Copolymerisation von z. B Ethylen und Propylen sehr niedermolekulare Copolymere liefern. Hinzu kommt  
30 ein niedriger Ethengehalt im Copolymer. Diese dort beschriebenen Systeme zeigen zudem einen starken Molmassenabbau, im Vergleich zum entsprechenden Homopolymer. Durch den Einbau von Ethen scheint es zu vermehrten Abbruchreaktionen zu kommen. Zu dieser Beobachtung gesellt sich eine niedrige Polymerisationsaktivität  
35 bei einer heterogen geführten Polymerisation im Vergleich zu einer homogenen geführten Polymerisation. Das führt zu einer begrenzten kommerziellen Nutzung.

Für viele Polymeranwendungen, beispielsweise in den Anwendungsfeldern Extrusion und Spritzguß, sind solche Produkte bezüglich  
40 Härte bzw. mechanischer Festigkeit noch nicht ausreichend. Bei der Herstellung von Copolymeren zeigen diese Metallocene und Katalysatorsysteme generell das Verhalten, Copolymere zu erzeugen, die mit steigendem Comonomereinbau immer niedrigere erzielbare Molmassen aufweisen. Besonders im Bereich der Block-  
45 copolymer- bzw. Reaktorblendherstellung ist dieses Verhalten jedoch von Nachteil, da zur Erzielung eines hohen Härte-/ Schlagzä-



higkeitsniveaus der dort gewünschte Copolymer- bzw. Terpolymeranteil eine möglichst hohe Molmasse aufweisen sollte.

Es bestand somit die Aufgabe, nach geträgten Metallocen-Katalysatoren zu suchen, die die Nachteile des Standes der Technik vermeiden und insbesondere aufgrund ihrer hohen Regio- und Stereospezifität unter technisch relevanten Polymerisationsbedingungen Copolymere mit hoher Molmasse und hoher Ethen Einbaurate liefern. Außerdem sollen diese Metallocene eine deutlich erhöhte Polymerisationsaktivität bei heterogener Polymerisationsdurchführung zeigen und ein umweltschonendes und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung der Polymere bereitstellen.

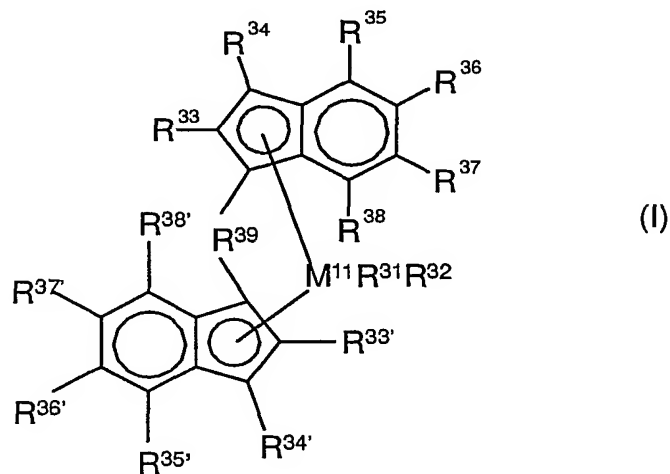
Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere zur Copolymerisation von Propylen mit mindestens einem weiteren Olefin gelöst, bei dem die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysatorsystem das mindestens ein speziell substituiertes Metallocen, mindestens einen Cokatalysator, optional einen inertisierten Träger und gegebenenfalls mindestens eine weitere Additivkomponente enthält, erfolgt.

Bei dem im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Metallocen handelt es sich um eine Verbindung der Formel (I)

25

30

35



40 worin

M¹¹

ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist,

45



$R^{31}$ ,  $R^{32}$

sind gleich oder verschieden und ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6$ - $C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  
 5 OH-Gruppe, eine  $N(R^{32})_2$ -Gruppe, wobei  $R^{32}$  eine  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylgruppe oder  $C_6$  bis  $C_{14}$ -Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten, wobei  $R^{31}$  und  $R^{32}$  auch cyclisch verbunden sein können,

$R^{34}$ ,  $R^{36}$ ,  $R^{37}$  und  $R^{38}$  sowie  $R^{34'}$ ,  $R^{36'}$ ,  $R^{37'}$  und  $R^{38'}$

10 sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe,  $C_6$ - $C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe oder eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe.

15

$R^{33}$  und  $R^{33'}$

sind gleich oder verschieden, wobei

$R^{33}$

20 die Bedeutung von  $R^{33'}$  hat oder eine in  $\alpha$ -Position unverzweigte Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert sein kann, z.B. eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppe,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenylgruppe,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe oder  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe, bedeutet,  
 $R^{33'}$

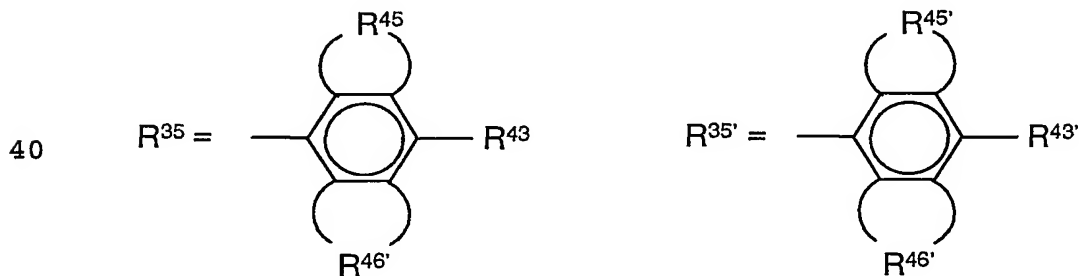
25 eine in  $\alpha$ -Position cyclisierte oder eine in  $\alpha$ -Position verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert sein kann, z.B. eine  $C_3$ - $C_{20}$ -Alkylgruppe,  $C_3$ - $C_{20}$ -Alkenylgruppe,  $C_6$ - $C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe oder eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe, bedeutet,

30

$R^{35}$ ,  $R^{35'}$

sind gleich oder verschieden und bedeuten eine  $C_6$  bis  $C_{20}$ -Arylgruppe, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten  $R^{43}$  bzw.  $R^{43'}$  tragen,

35



45

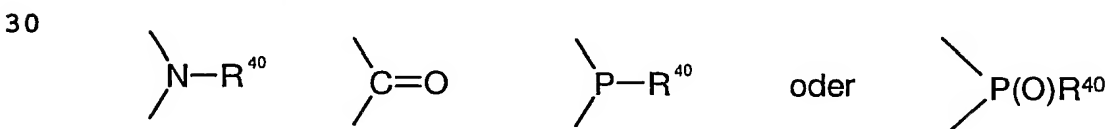
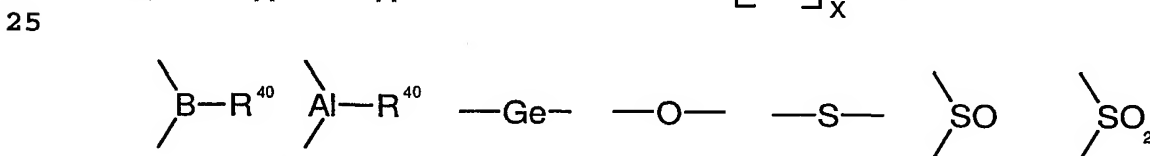
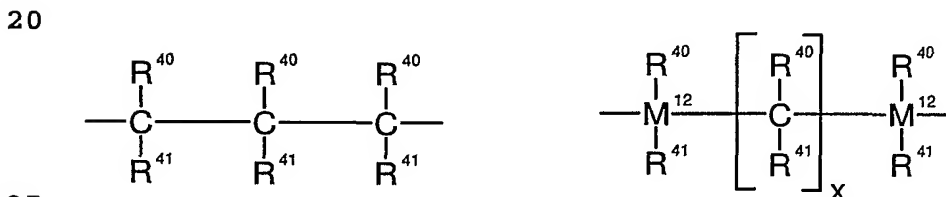
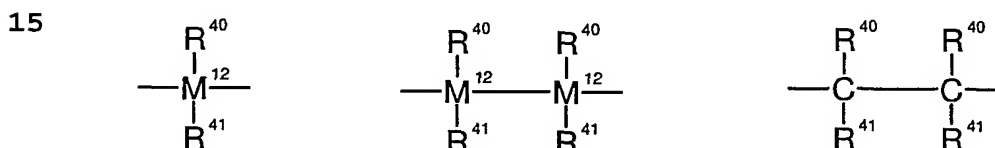
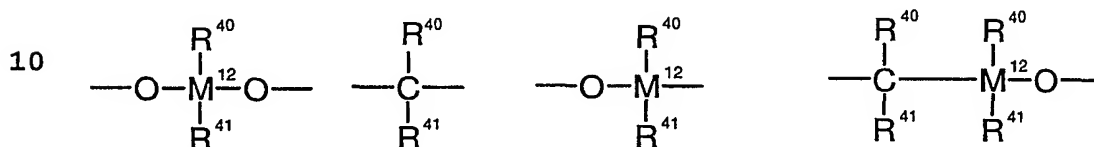


## 5

$R^{35}$  und  $R^{35'}$  dürfen nicht die Kombinationen Phenyl und 1-Naphthyl bzw. 1-Naphthyl und Phenyl sein, wenn  $R^{33}$  Methyl oder Ethyl und  $R^{33'}$  Isopropyl bedeuten.

5  $R^{39}$ 

bedeutet eine Verbrückung:



## 35

$R^{40}$ ,  $R^{41}$

können, auch bei gleicher Indizierung, gleich oder verschieden sein und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine

$C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten, wie eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-,

40 eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkyl-, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy-, eine  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl-,

eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluoraryl-, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxy-, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl-,

eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl-, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl-, oder eine

$C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe.  $R^{40}$  und  $R^{41}$  können jeweils mit den sie

verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. x bedeutet

45 eine ganze Zahl von Null bis 18,



M<sup>12</sup>

bedeutet Silizium, Germanium oder Zinn.

R<sup>39</sup>

5 kann auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen.

R<sup>43</sup>

bedeutet ein Wasserstoffatom, falls R<sup>35</sup> von R<sup>35'</sup> verschieden ist, oder ein C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, ein C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkenylrest, ein C<sub>6</sub> bis C<sub>18</sub>-Arylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylalkylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkylarylrest, ein C<sub>8</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylalkenylrest, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, -N(R<sup>44</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>44</sup>)<sub>2</sub>, -SR<sup>44</sup>, -Si(R<sup>44</sup>)<sub>3</sub>, -N(R<sup>44</sup>)<sub>3+</sub> oder -P(R<sup>44</sup>)<sub>3+</sub> bedeuten, wobei die Reste R<sup>44</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe,

20

R<sup>43'</sup>bedeutet Wasserstoff oder die für R<sup>43</sup> genannten Bedeutungen.R<sup>45</sup>, R<sup>45'</sup>, R<sup>46</sup> und R<sup>46'</sup>

25 bedeuten Wasserstoff oder C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, Alkenyl- oder Alkyl-Ringsysteme, die auch mit den Resten R<sup>36</sup>, R<sup>36'</sup> oder R<sup>34</sup>, R<sup>34'</sup> verknüpft sein können.

Die den Verbindungen I entsprechenden 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl-  
30 analoge sind ebenfalls von Bedeutung.

In Formel (I) gilt bevorzugt, daß

M<sup>11</sup>

35 Zirkonium oder Hafnium ist,

R<sup>31</sup> und R<sup>32</sup>

gleich oder verschieden sind und eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe oder ein Halogenatom  
40 bedeuten, wobei R<sup>31</sup> und R<sup>32</sup> auch cyclisch verbunden sein können,

R<sup>33</sup>, R<sup>33'</sup>

verschieden sind,

45



R<sup>33</sup>

eine lineare C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine lineare C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe bedeutet,

5 R<sup>33'</sup>

eine in  $\alpha$ -Position cyclisierte oder eine in  $\alpha$ -Position verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe, bei der das Atom in  $\alpha$ -Position an insgesamt drei Kohlenstoffatome gebunden ist, z.B. eine C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Arylalkenylgruppe bedeutet,

15 R<sup>34</sup>, R<sup>36</sup>, R<sup>37</sup> und R<sup>38</sup> sowie R<sup>34'</sup>, R<sup>36'</sup>, R<sup>37'</sup> und R<sup>38'</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe bedeuten, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann,

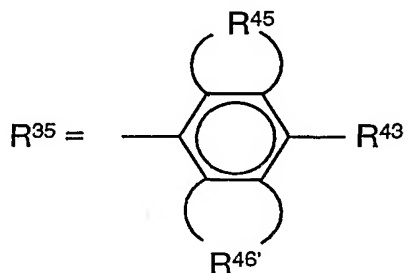
R<sup>39</sup>

20 R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>Si=, R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>Ge=, R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>C= oder -(R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>C-CR<sup>40</sup>R<sup>41</sup>)- bedeutet, wobei bei R<sup>40</sup> und R<sup>41</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl bedeuten,

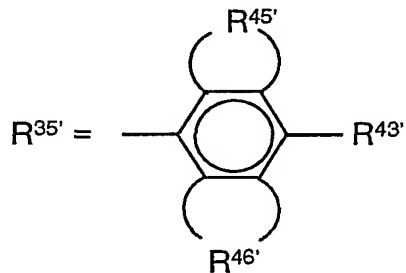
R<sup>45</sup>, R<sup>45'</sup>

25 gleich oder verschieden sind und eine C<sub>6</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylgruppe bedeuten, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R<sup>43</sup> bzw. R<sup>43'</sup> tragen,

30



35



ist,

40 R<sup>43</sup>

ein C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, ein C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkenylrest, ein C<sub>6</sub> bis C<sub>18</sub>-Arylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylalkylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkylarylrest, ein C<sub>8</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylalkenylrest, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, -N(R<sup>44</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>44</sup>)<sub>2</sub>, -SR<sup>44</sup>,  
45 -Si(R<sup>44</sup>)<sub>3</sub>, -N(R<sup>44</sup>)<sup>3+</sup> oder -P(R<sup>44</sup>)<sup>3+</sup> bedeuten, wobei die Reste R<sup>44</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine



## 8

Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe bedeutet,

5

R<sup>43'</sup>

die für R<sup>43</sup> genannten Bedeutungen oder Wasserstoff bedeutet,

R<sup>45</sup>, R<sup>45'</sup>, R<sup>46</sup> und R<sup>46'</sup>10 Wasserstoff oder ein C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Aryl-Ringsystem bedeuten,

In Formel I gilt ganz besonders bevorzugt, daß

M<sup>11</sup>

15 Zirkonium ist,

R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>

gleich sind und für Chlor, Methyl oder Phenolat stehen,

20 R<sup>33</sup>, R<sup>33'</sup>

verschieden sind,

R<sup>33</sup>

Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl bedeutet,

25

R<sup>33'</sup>

eine in α-Position cyclisierte oder eine in α-Position verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe, bei der das Atom in α-Position an insgesamt drei Kohlenstoffatome gebunden ist, z.B. eine C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-

30 gruppe oder eine C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe bedeutet,R<sup>39</sup>

ist R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>Si=, R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>C= oder -(R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>C-CR<sup>40</sup>R<sup>41</sup>)-, worin R<sup>40</sup> und R<sup>41</sup> gleich oder verschieden sind und Phenyl oder Methyl bedeuten,

35

R<sup>34</sup>, R<sup>36</sup>, R<sup>37</sup> und R<sup>38</sup> sowie R<sup>34'</sup>, R<sup>36'</sup>, R<sup>37'</sup> und R<sup>38'</sup> Wasserstoff sind,

R<sup>35</sup>, R<sup>35'</sup>

gleich oder verschieden sind und eine C<sub>6</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylgruppe, insbesondere eine Phenyl- oder 1-Naphthyl-Gruppe, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R<sup>43</sup> bzw. R<sup>43'</sup> trägt, wobei R<sup>43</sup> bzw. R<sup>43'</sup> ein verzweigter C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, ein verzweigter C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkenylrest, ein verzweigter C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylarylrest oder ein Si(R<sup>44</sup>)<sub>3</sub>-Rest mit R<sup>44</sup> in  
45 der besonders bevorzugten Bedeutung von R<sup>33</sup> ist, wobei die Kohlen-



wasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, bedeutet.

Beispiele für bevorzugte Metallocenkomponenten des erfindungsge-  
 5 mäßen Katalysatorsystems sind Kombinationen folgender Molekülfragmente der Verbindung I:

$M^{11}R^{31}R^{32}$ :

$ZrCl_2$ ,  $Zr(CH_3)_2$ ,  $Zr(O-C_6H_5)_2$

10

$R^{33}$  :

Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl,

$R^{33'}$ :

15 Isopropyl, sec-Butyl, Cyclobutyl, 1-Methylbutyl, 1-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-enyl, Cyclopent-3-enyl, Cyclohex-2-enyl, Cyclohex-3-enyl, para-Methyl-cyclohexyl,

20  $R^{34}$ ,  $R^{36}$ ,  $R^{37}$  und  $R^{38}$  sowie  $R^{34'}$ ,  $R^{36'}$ ,  $R^{37'}$  und  $R^{38'}$ :

Wasserstoff,

$R^{35}$ ,  $R^{35'}$ :

p-Isopropyl-phenyl, p-tert.-Butyl-phenyl, p-s-Butyl-phenyl, p-Cy-  
 25 clohexyl, p-Trimethylsilyl-phenyl, p-Adamantyl-phenyl, p-(Trisfluor)trimethyl-phenyl,

$R^{39}$ :

Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden, 1-Methylethyliden,  
 30 den, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden, Dimethylmethylen, Phenylmethylethyliden, Diphenylmethylethyliden.

Konkrete Beispiele für bevorzugte Metallocenkomponenten des erfindungs-  
 35 findungsgemäßen Katalysatorsystems sind somit folgende Verbindungen I:

2-isopropyl, 2-methyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)(2-me-

40

45



thyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

2-sec. butyl, 2-methyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

2-(1-methylbutyl), 2-methyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-(1-methylbutyl)phenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

2-cyclopentyl, 2-methyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,



- Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 5 Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 10 2-cyclohexyl, 2-methyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 20 Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 25 2-p-methylcyclohexyl, 2-methyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 40 45



## 12

- 2-isopropyl, 4-(p-tert. butylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 15 2-sec. butyl, 4-(p-tert. butylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 20 2-(1-methylbutyl), 4-(p-tert. butylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 30 45



2-cyclopentyl, 4-(p-tert. butylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

2-cyclohexyl, 4-(p-tert. butylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

2-(p-methylcyclohexyl), 4-(p-tert. butylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,



2-isopropyl, 4-(p-isopropylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

15 2-sec. butyl, 4-(p-isopropylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

20 2-(1-methylbutyl), 4-(p-isopropylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

30 45



## 15

- 2-cyclopentyl, 4-(p-isopropylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 15 2-cyclohexyl, 4-(p-isopropylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 20 2-(p-methylcyclohexyl), 4-(p-isopropylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 30 45



- 2-isopropyl, 4-(p-sec. butyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 15 2-sec. butyl, 4-(p-sec. butyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 20 Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 25 2-(1-methylbutyl), 4-(p-sec. butyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 30 2-cyclopentyl, 4-(p-sec. butyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 35 45 2-cyclopentyl, 4-(p-sec. butyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,



- thyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 10 2-cyclohexyl, 4-(p-sec. butyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 25 2-(p-methylcyclohexyl), 4-(p-sec. butyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 30 Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 40 2-isopropyl, 2-ethyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 45 Dimethylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-cyclohexylphenyl)inde-



- nyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 10 2-sec. butyl, 2-ethyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 15 Dimethylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 20 nyl) zirconiumdichlorid,
- 25 2-(1-methylbutyl), 2-ethyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-(1-methylbutyl)phenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 30 loriid, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-(1-methylbutyl)phenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 35 nyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 40 nyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 45 2-cyclopentyl, 2-ethyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Di-



- methyilsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethyilsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 5 Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Di-
- 10 methyilsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 15 2-cyclohexyl, 2-ethyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 20 Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 25 Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 30 nyl) zirconiumdichlorid,
- 2-p-methylcyclohexyl, 2-ethyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 40 hexylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl) indenyl) zirco-
- 45 niumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl) inde-



nyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

2-isopropyl, 4-(p-tert. butylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dime-  
 5 thylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Di-  
 methylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,  
 Dimethylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,  
 10 Dimethylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,  
 Dimethylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Di-  
 15 methylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

2-sec. butyl, 4-(p-tert. butylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dime-  
 20 thylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Di-  
 methylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,  
 Dimethylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,  
 25 Dimethylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,  
 Dimethylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Di-  
 30 methylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

2-(1-methylbutyl), 4-(p-tert. butylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse,  
 35 Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Di-  
 methylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,  
 Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,  
 40 Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,  
 Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,  
 45 loid, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butyl-



phenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

2-cyclopentyl, 4-(p-tert. butylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

2-cyclohexyl, 4-(p-tert. butylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

2-(p-methylcyclohexyl), 4-(p-tert. butylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,



denyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

2-isopropyl, 4-(p-isopropylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethyl-  
5 silandiyl (2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsiliandiyl (2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsiliandiyl (2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,  
10 Dimethylsiliandiyl (2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsiliandiyl (2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Di-  
15 methylsiliandiyl (2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

2-sec. butyl, 4-(p-isopropylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsiliandiyl (2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsiliandiyl (2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsiliandiyl (2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,  
25 Dimethylsiliandiyl (2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsiliandiyl (2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Di-  
30 methylsiliandiyl (2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

2-(1-methylbutyl), 4-(p-isopropylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsiliandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsiliandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsiliandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,  
40 Dimethylsiliandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsiliandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,  
45 Dimethylsiliandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphe-



nyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid,

2-cyclopentyl, 4-(p-isopropylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid,

2-cyclohexyl, 4-(p-isopropylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid,

2-(p-methylcyclohexyl), 4-(p-isopropylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methyl-



cyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

2-isopropyl, 4-(p-sec. butyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

2-sec. butyl, 4-(p-sec. butyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

2-(1-methylbutyl), 4-(p-sec. butyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,



## 25

- 2-cyclopentyl, 4-(p-sec. butyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 15 2-cyclohexyl, 4-(p-sec. butyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 20 2-(p-methylcyclohexyl), 4-(p-sec. butyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 30 45



sowie die entsprechenden Dimethylgermandiyl, Ethyliden, 1-Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden, Dimethylmethyliden, Phenylmethylmethyliden und Diphenylmethyliden verbrückten Verbindungen.

5

Mögliche Herstellungsverfahren für Metallocene der Formel I sind z.B. in Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63 - 67 und in den dort zitierten Dokumenten beschrieben.

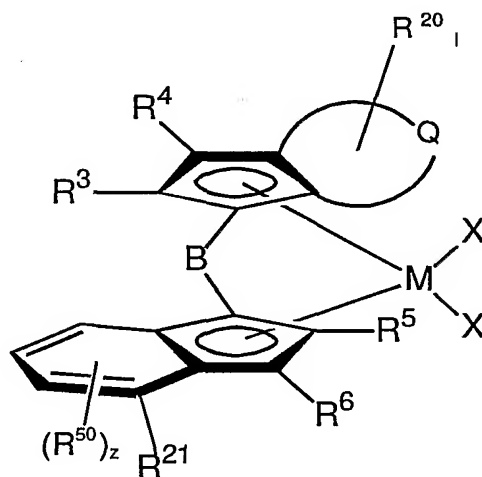
10 Ausgewählte Metallocene, insbesondere solche, die speziell unterschiedlich Substitutionen in Position 2 und Position 4 am Indenylliganden besitzen, lösen die zugrunde liegende Aufgabe besonders gut.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch Verbindungen der Formel

20

25

30



(II)

worin

35 M

gleich Ti, Zr oder Hf ist, besonders bevorzugt Zirkonium,

R<sup>3</sup>

gleich ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, n-Hexyl, oder Octyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl, fluorhaltiges C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, fluorhaltiges C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl oder fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl ist,

45



R<sup>5</sup>

ungleich R<sup>3</sup> ist und sec.butyl, isopropyl, 1-methylbutyl, 1-methylpentyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl ist,

5 R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>50</sup>

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylalkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-Heteroaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl,

10 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl, fluorhaltiges C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, fluorhaltiges C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl oder fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl ist,

R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>

15 gleich oder verschieden sind eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppe, die gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere Phenyl, Toly, Xyl, tert.-Butylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-tert-butylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Trimethylsilyl-phenyl, Methoxy-phenyl, Naphthyl, Acenaphthyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-Heteroaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl, fluorhaltiges C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl oder fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl sind und zwei Reste R<sup>20</sup> oder R<sup>21</sup> ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden können, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann, wobei R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> nicht gleichzeitig Naphtyl, Phenyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, sowie Mischungen aus Naphtyl und Phenyl sein dürfen,

25

X

ein Halogenatom, insbesondere Chlor, Alkylgruppe, insbesondere Methyl, oder substituierte oder unsubstituierte Phenolate ist,

30

Q

ein C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl-Ringsystem welches seinerseits durch R<sup>20</sup> substituiert sein kann, ein Heteroaryl die mit dem Cyclopentadienylring Azapentalene, Thiopentalen oder Phosphorpentalene bilden, welche ihrerseits durch R<sup>20</sup> substituiert sein können

35

Z

eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3 ist,

40

l

gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen Null und 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 1 sind,

45



B

ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten bezeichnet,

- 5 ausgenommen rac-  
 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-(1-Naphthyl)ind}(2'\text{-Me-4'PhInd})]\text{ZrCl}_2$ , rac-  
 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-(1-Naphthyl)ind}(2'\text{-Me-4',5'-BenzInd})]\text{ZrCl}_2$ , rac-  
 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-(1-Naphthyl)ind}(2'\text{-Me-4',5'-BenzInd})]\text{ZrCl}_2$ , rac-  
 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-phenylind}(2'\text{-Ethyl-4'-PhInd})]\text{ZrCl}_2$ , rac-  
 10  $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-(1-Naphthyl)ind}(2'\text{-Ethyl-4'PhInd})]\text{ZrCl}_2$ , rac-  
 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-Phind}(2'\text{-Ethyl-4'-(1-naphthyl)Ind})]\text{ZrCl}_2$ , rac-  
 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-Phind}(2'\text{-Me-4'PhInd})]\text{ZrCl}_2$ , rac-  
 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-(1-Naphthyl)ind}(2'\text{-Ethyl-4',5'-BenzInd})]\text{ZrCl}_2$ ,  
 rac-  
 15  $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-Phind}(2'\text{-Methyl-4',-(1-naphthyl)Ind})]\text{ZrCl}_2$ , und  
 $\text{rac-Me}_6\text{Si}[2\text{-i-Pr-4(1-naphthyl)Ind}(2'\text{-Methyl-4'-(1-naphthyl)Ind})]\text{ZrCl}_2$ .

- Beispiele für B sind Gruppen  $\text{M}^3\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ , worin  $\text{M}^3$  Silicium ist und  
 20  $\text{R}^{13}$  und  $\text{R}^{14}$  gleich oder verschieden eine  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -kohlenwasserstoff-  
 haltige Gruppe wie  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl,  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl, Trialkylsilyl, insbe-  
 sondere Trimethylsilyl, Triarylsilyl oder eine Alkyl-Aryl-Silyl  
 Gruppe bedeuten. Besonders bevorzugte Gruppen für B sind  $\text{Si}(\text{Me})_2$ ,  
 $\text{Si}(\text{Ph})_2$ ,  $\text{Si}(\text{MeEt})$ ,  $\text{Si}(\text{PhMe})$ ,  $\text{Si}(\text{PHet})$ ,  $\text{Si}(\text{Et})_2$ , worin Ph für sub-  
 25 stituiertes oder unsubstituiertes Phenyl und Et für Ethyl steht.  
 B kann auch mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^7$  oder  $\text{R}^8$  ein mono-  
 oder polycyclisches Ringsystem bilden.

- Ganz besonders bevorzugt sind verbrückte Metallocenverbindungen  
 30 der Formel (II),

worin

M

- 35 gleich Zirkonium ist,

 $\text{R}^3$ 

- gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine  
 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppe, bevorzugt eine Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl,  
 40 n-Butyl, n-Hexyl oder Octyl sind, besonders bevorzugt Methyl oder  
 Ethyl ist,

 $\text{R}^5$ 

- gleich sec.butyl, isopropyl, 1-methylbutyl, 1-methylpentyl, cy-  
 45 clopentyl, cyclohexyl ist,



R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>50</sup>

gleich Wasserstoffatome sind,

R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>

- 5 gleich oder verschieden den Indenylring in Position 4 substituieren und eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppe, die gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere Phenyl, Toly, Xylyl, tert.-Butylphenyl, 3, 5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-tert-butyl-phenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Trimethylsilyl-phenyl, Methoxy-phenyl, Naphthyl, Acenaphthyl, 10 Phenanthrenyl oder Anthracenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-Heteroaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl, fluorhaltiges C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl oder fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl sind und zwei Reste R<sup>20</sup> oder R<sup>21</sup> ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden können, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein 15 kann, wobei R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> nicht gleichzeitig Naphtyl, Phenyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, sowie Mischungen aus Naphtyl und Phenyl sein dürfen,

X

- 20 Chlor, Methyl ist,

Q

- eine Butadiendiyl-Gruppe, welche mit dem Cyclopentadienylring ein Indenylsystem bildet, welches seinerseits durch R<sup>20</sup> substituiert 25 sein kann, Heteroaryl die mit dem Cyclopentadienylring Azapentalene, Thiopentalen oder Phosphorpentalene bilden, welche ihrerseits durch R<sup>20</sup> substituiert sein können, ist,

1,

- 30 gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen Null und 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 1 ist,

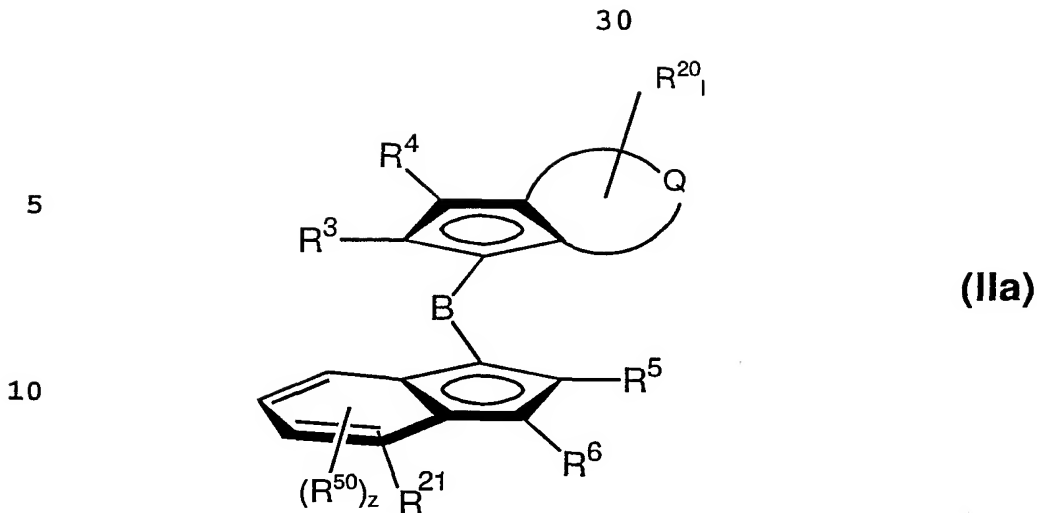
B

- ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten bezeichnet, wobei bevorzugt B gleich Si(Me)<sub>2</sub>, Si(Ph)<sub>2</sub>, 35 Si(Et)<sub>2</sub>, Si(MePh) ist.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Ligandensysteme der Formel (IIa), in der die Reste die gleiche Bedeutung wie unter Formel

- 40 (II) haben.





15 Die erfindungsgemäßen Metallocene der Formeln I und II sind hochaktive Katalysatorkomponenten für die Olefin-Copolymerisation. Je nach Substitutionsmuster der Liganden können die Metallocene als Isomerengemisch anfallen. Die Metallocene werden für die Polymerisation bevorzugt isomerenrein eingesetzt.

20 Statt der reinen chiralen verbrückten Metallocenverbindungen der Formeln (I) und (II) pseudo-(rac) können bei der Katalysatorherstellung auch Gemische aus den Metallocenen der Formeln (I) und (II) und den entsprechenden pseudo-meso Metallocenen zur Katalysatorherstellung eingesetzt werden.

Bevorzugt werden die pseudo-rac isomeren Metallocene der Formeln (I) und (II) eingesetzt, sinnvoll ist aber auch die Verwendung von pseudo-rac-angereicherten rac/meso-Mischungen. Die Begriffe, pseudo-rac, und, pseudo-meso, sind so zu verstehen, wie sie in der Schrift WO 00/31090 auf Seite 8 als Formeln II und IIa offenbart ist.

Erläuternde, jedoch nicht einschränkende Beispiele für die erfindungsgemäßen Metallocene sind:

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(3', 5'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-L-hafnuimdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-L-titandichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid



## 31

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkonium-dichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(1-naphthyl)-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(2-naphthyl)-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-adamantyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(2', 4', 6''-trimethylphenyl)-indenyl)-L-zirkonium-dichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(3', 5'-dimethylphenyl)-indenyl)-L-zirkonium-dichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(3', 5'-di-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(2', 4', 6''-trimethylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-methoxy-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-methoxy-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid



## 32

- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(9-phenanthryl)indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-phenyl-6-isopropyl-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(1-naphtyl)-6-isopropyl-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(2-naphtyl)-6-isopropyl-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-adamantyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-n-propyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid



- Dimethylsilandiyl (2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl (2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-propyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl (2-propyl-4-phenyl-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl (2-propyl-4-(1-naphtyl)-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2-propyl-4-(2-naphtyl)-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl (2-propyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-propyl-4-(4'-adamantyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-phenyl-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(1-naphtyl)-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(2-naphtyl)-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid



- Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-adamantyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl (2-hexyl-4-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl (2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl (2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl (2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl (2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl (2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl (2-hexyl-4-(9-phenanthryl)indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-hexyl-4-phenyl-6-isopropyl-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl (2-hexyl-4-(1-naphthyl)-6-isopropyl-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl (2-hexyl-4-(2-naphthyl)-6-isopropyl-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-hexyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl (2-hexyl-4-(4'-adamantyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-azapentalen) -L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-thiapentalen) -L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-phosphapentalen) -L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl (2-ethyl-azapentalen) -L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl (2-ethyl-thiapentalen) -L-zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2-ethyl-phosphapentalen) -L-zirkoniumdichlorid.

Hierbei kann L = (2-isopropyl-4,5 benz-indenyl); (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl); (2-sec.butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl); (2-isopropyl-4-phenyl-indenyl); (2-isopropyl-4-(2-naphthyl)-indenyl); 2-isopropyl-4-(1-naphthyl)-indenyl; (2-sec. butyl-4-phenyl-indenyl); (2-sec. butyl-4-phenyl-indenyl); (2-sec. butyl-4,5 benz-indenyl);



(2-sec. butyl-4-(2-naphthyl)-indenyl);  
 (2-sec. butyl-4-(1-naphthyl)-indenyl); (2-(1-methylpentyl)-4,5  
 benz-indenyl); (2-(1-methylpentyl)-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-in-  
 denyl); (2-(1-methylbutyl)-4-phenyl-indenyl); (2-isopren-  
 5 tyl-4-(2-naphthyl)-indenyl); (2-(1-methylbutyl)-4-(1-naphthyl-in-  
 denyl); (2-(1-methylbutyl)-4,5 benz-indenyl); (2-(1-methyl-  
 butyl)-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl); (2-(1-methyl-  
 pentyl)-4-phenyl-indenyl); (2-(1-methylbutyl)-4-(2-naphthyl)-in-  
 denyl); (2-(1-methylbutyl)-4-(1-naphthyl)-indenyl); (2-cyclopen-  
 10 tyl-4,5 benz-indenyl); (2-cyclopentyl-4-(4'-tert.-butyl-phe-  
 nyl)-indenyl); (2-cyclopentyl-4-phenyl-indenyl); (2-cyclopen-  
 tyl-4-(2-naphthyl-indenyl); (2-cyclopentyl-4-(1-naphthyl-inde-  
 nyl); (2-cyclohexyl-4,5 benz-indenyl); (2-cyclohexyl-4-(4'-tert.-  
 butyl-phenyl)-indenyl); (2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl); (2-cy-  
 15 clohexyl-4-(2-naphthyl)-indenyl); (2-cyclohe-  
 xyl-4-(1-naphthyl)-indenyl); (2-(1-methylbutyl)-4-(acenaphth-phe-  
 nyl)-indenyl); (2-isopropyl-4-(acenaphth-phenyl)-indenyl);  
 (2-sec. butyl-4-(acenaphth-phenyl)-indenyl); (2-(1-methyl-  
 butyl)-4-(acenaphth-phenyl)-indenyl); (2-(1-methylbutyl)-4-(ace-  
 20 naphth-phenyl)-indenyl); (2-(1-methylpentyl-4-(acenaphthylphe-  
 nyl)-indenyl); (2-cyclopentyl-4-(acenaphth-phenyl)-indenyl);  
 (2-cyclohexyl-4-(acenaphth-phenyl)-indenyl) sein. Weiterhin be-  
 vorzugt sind die entsprechenden Zirkondimethyl-Verbindungen, die  
 entsprechenden Zirkon- $\eta^4$ -Butadien-Verbindungen, bevorzugt sind au-  
 25 ßerdem Zirkoniumfragmente wie in Aktenzeichen P19854350 (Deut-  
 sches Patentamt) beschrieben, sowie die entsprechenden Verbindun-  
 gen mit  $\text{Si}(\text{Ph})_2$ -,  $\text{Si}(\text{MeEt})$ -,  $\text{Si}(\text{PhMe})$ -,  $\text{Si}(\text{PHEt})$ - und  $\text{Si}(\text{Et})_2$ -  
 Brücke.

30 Die erfindungsgemäßen Metallocene der Formeln I und II eignen  
 sich insbesondere als Bestandteil von Katalysatorsystemen zur  
 Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von mindestens  
 einem Olefin in Gegenwart eines Katalysators, der mindestens ei-  
 nen Cokatalysator und mindestens ein Metallocen enthält.

35

Der Cokatalysator, der zusammen mit einem erfindungsgemäßen Me-  
 tallocene der Formeln I und II das Katalysatorsystem bildet, ent-  
 hält mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder  
 einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung, die durch Re-  
 40 aktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung  
 überführt.

Die Cokatalysatorkomponente, die erfindungsgemäß im Katalysator-  
 system enthalten sein kann, enthält mindestens eine Verbindung  
 45 vom Typ eines Aluminoxans oder einer Lewis-Säure oder einer ioni-



36

schen Verbindung, die durch Reaktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung überführt.

Als Aluminoxan wird bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel (III)

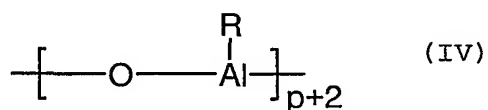


verwendet.

10

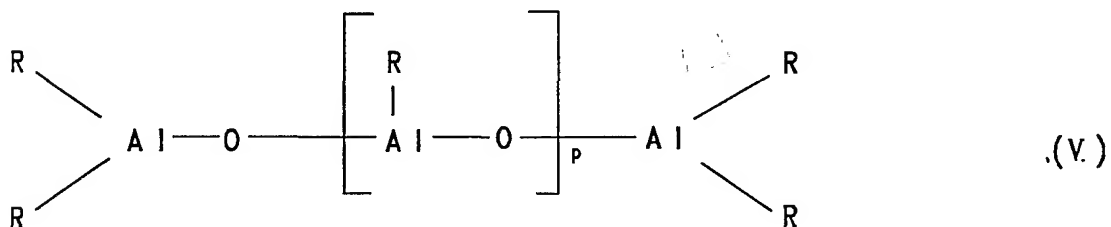
Weitere geeignete Aluminoxane können z.B. cyclisch wie in Formel (IV)

15



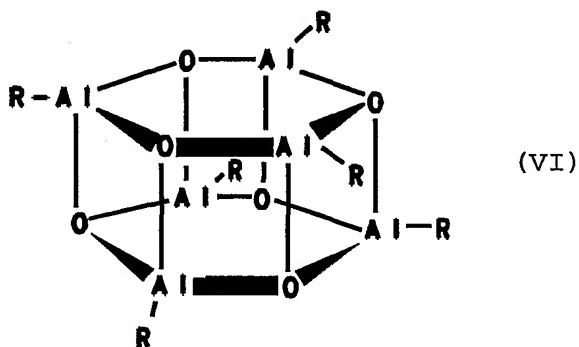
20 oder linear wie in Formel (V)

25



30 oder vom Cluster-Typ wie in Formel (VI)

35



40

sein. Derartige Aluminoxane werden beispielsweise in JACS 117 (1995), 6465-74, Organometallics 13 (1994), 2957-2969, beschrieben.

45



## 37

Die Reste R in den Formeln (III), (IV), (V) und (VI) können gleich oder verschieden sein und eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe wie eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, 5 bevorzugt 10 bis 35 bedeuten.

Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, n-Butyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

10 Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff, Methyl und Isobutyl oder Methyl und n-Butyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl oder n-Butyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R) enthalten sind.

15 Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminium-kohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminium-kohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser)  
20 in einem inerten Lösungsmittel (wie z. B. Toluol) umgesetzt wird.

Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung und Reaktivität zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle (AlR<sub>3</sub> + AlR'<sub>3</sub>) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und  
25 EP-A-0,302,424).

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.  
30

Als Lewis-Säure werden bevorzugt mindestens eine bor- oder aluminiumorganische Verbindung eingesetzt, die C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, wie verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Halogenalkyl, wie z.B. Methyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, Trifluormethyl, ungesättigte Gruppen, wie Aryl oder Halogenaryl, wie Phenyl, Toly, Benzylgruppen, p-Fluorophenyl, 3,5-Difluorophenyl, Pentachlorophenyl, Pentafluorophenyl, 3,4,5 Trifluorophenyl und 3,5 Di(trifluoromethyl)phenyl.  
35  
40

Beispiele für Lewis-Säuren sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Trifluoroboran, Triphenylboran, Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, Tris(4-fluoromethylphenyl)boran, Tris(pentafluorophenyl)boran, Tris(tolyl)boran, Tris(3,5-dimethylphenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran und/oder Tris(3,4,5-trifluorophe-



nyl)boran. Insbesondere bevorzugt ist Tris(pentafluorophenyl)boran.

Als ionische Cokatalysatoren werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die ein nicht koordinierendes Anion enthalten, wie beispielsweise Tetrakis(pentafluorophenyl)borate, Tetraphenylborate,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  oder  $\text{ClO}_4^-$ . Als kationisches Gegenion werden Lewis-Basen wie z.B. Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, N,N-Dimethylanilin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-butylamin, Methyl-diphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Diphenylphosphin, Tetrahydrothiophen und Triphenylcarbenium eingesetzt.

Beispiele für solche erfindungsgemäßen ionischen Verbindungen sind

Triethylammoniumtetra(phenyl)borat,  
 Tributylammoniumtetra(phenyl)borat,  
 Trimethylammoniumtetra(tolyl)borat,  
 Tributylammoniumtetra(tolyl)borat,  
 Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borat,  
 Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)aluminat,  
 Tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borat,  
 Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borat,  
 Tributylammoniumtetra(4-fluorophenyl)borat,  
 N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borat,  
 N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat,  
 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,  
 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,  
 N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,  
 N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,  
 Di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,  
 Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,  
 Triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,  
 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,  
 Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminat,  
 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder  
 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat.



Bevorzugt sind Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.

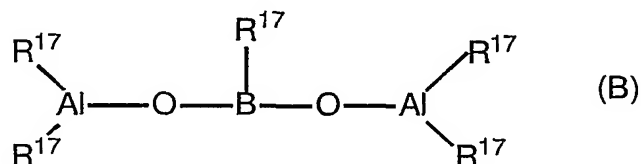
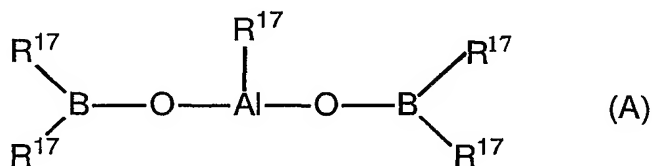
Es können auch Gemische mindestens einer Lewis-Säure und mindestens einer ionischen Verbindung eingesetzt werden.

Als Cokatalysatorkomponenten sind ebenfalls Boran- oder Carboran-Verbindungen wie z.B.

- 10 7,8-Dicarbaundecaboran (13),  
 Undecahydrid-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundecaboran,  
 Dodecahydrid-1-phenyl-1,3-dicarbanonaboran,  
 Tri(butyl)ammoniumundecahydrid-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaborat,  
 4-Carbanonaboran (14) Bis(tri(butyl)ammonium)nonaborat,  
 15 Bis(tri(butyl)ammonium)undecaborat,  
 Bis(tri(butyl)ammonium)dodecaborat,  
 Bis(tri(butyl)ammonium)decachlorodecaborat,  
 Tri(butyl)ammonium-1-carbadecaborate,  
 Tri(butyl)ammonium-1-carbadodecaborate,  
 20 Tri(butyl)ammonium-1-trimethylsilyl-1-carbadecaborate,  
 Tri(butyl)ammoniumbis(nonahydrid-1,3-dicarbonnonaborat)cobaltate(III),  
 Tri(butyl)ammoniumbis(undecahydrid-7,8-dicarbaundecaborat)ferat(III)  
 25 von Bedeutung.

Als Cokatalysatorsysteme sind ebenfalls Kombinationen aus mindestens einem Amin und einem Träger mit elementorganischen Verbindungen, wie sie im Patent WO 99/40129 beschrieben sind, von  
 30 Bedeutung.

Bevorzugte Cokatalysatorsysteme sind die Verbindungen der Formeln (A) und (B),





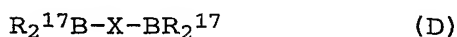
worin  $R^{17}$

- 5 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Halogenaryl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryloxy,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl oder  
 10  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenalkylaryl bedeuten.  $R^{17}$  kann auch eine  $-OSiR_3$ -Gruppe sein, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie  $R^{17}$  außer einer weiteren  $-OSiR_3$ -Gruppe haben.

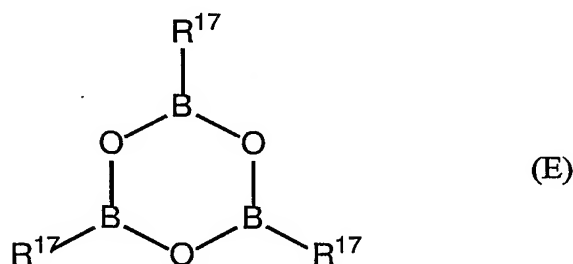
Als weiterer bevorzugter Cokatalysator sind darüber hinaus allgemeine Verbindungen anzusehen, die durch die Umsetzung mindestens  
 15 einer Verbindung der Formel (C) und/oder (D) und/oder (E) mit mindestens einer Verbindung der Formel (F) entstehen.



20

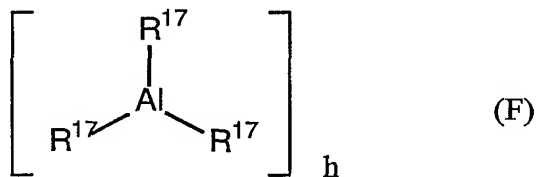


25



30

35



40 worin

$R^7$

ein Wasserstoffatom oder eine borffreie  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkyl-  
 45 aryl sein kann und worin

$R^{17}$



41

die gleiche Bedeutung wie vorstehend genannt hat,

X ist gleich ein Element der VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom  
5 oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl ist,

D

ist gleich ein Element der VI. Hauptgruppe des Periodensystems  
10 der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl ist,

f

15 eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist

g

eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, wobei z + y ungleich 0 sind,

20 h

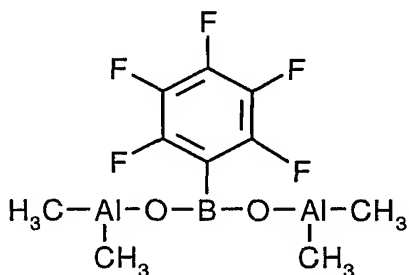
eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

Gegebenenfalls werden die bimetallischen Verbindungen mit einer Organometallverbindung der Formel VIII [M<sup>4</sup>R<sup>19</sup><sub>q</sub>]<sub>k</sub> kombiniert, worin  
25 M<sup>4</sup> ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, R<sup>19</sup> gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>- Alkyl-, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Aryl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Aryl-alkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkyl-aryl-Gruppe bedeutet, q eine ganze Zahl von  
30 1 bis 3 und k ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

Beispiele für die cokatalytisch wirkenden Verbindungen der Formeln A und B sind

35

40

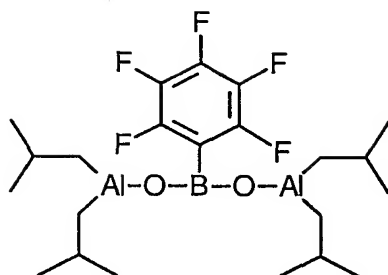


45



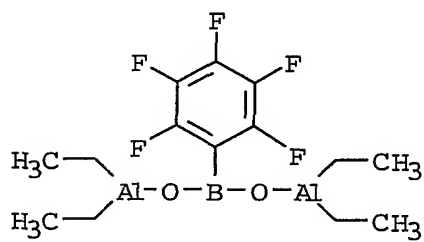
42

5



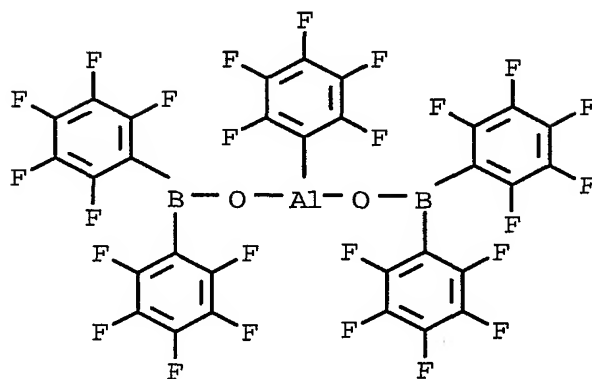
10

15



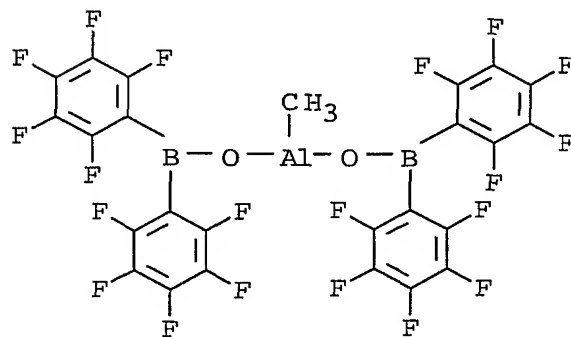
20

25



30

35

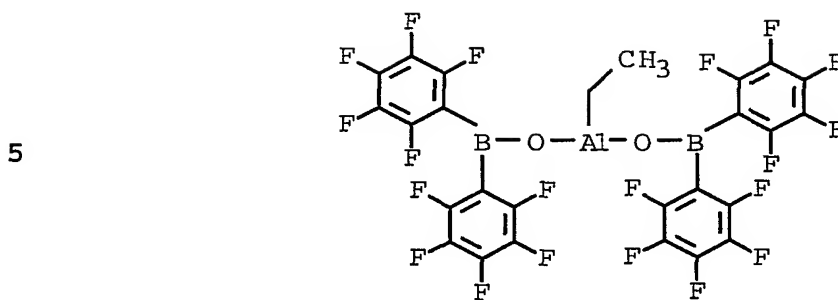


40

45



43



10

Bei den Organometallverbindungen der Formel VIII handelt es sich vorzugsweise um neutrale Lewissäuren worin  $M^4$  für Lithium, Magnesium und/oder Aluminium, insbesondere Aluminium, steht. Beispiele für die bevorzugten Organometall-Verbindungen der Formel VIII sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-isopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisoprenaluminium, Dimethylaluminiummonochlorid, Diethylaluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Diethylaluminium(triethylsiloxid), Phenylalan, Pentafluorphenylalan und o-Tolylalan.

25 Als weitere Cokatalysatoren, die ungeträgert oder geträgert vorliegen können, sind die in EP-A-924223, DE 19622207.9, EP-A-601830, EP-A-824112, EP-A-824113, WO 99/06414, EP-A-811627, WO97/11775, DE 19606167.9 und DE 19804970 genannten Verbindungen zu verwenden.

30

Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Feststoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).

35

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2,3,4,5,13,14,15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silicium, Magnesium, Titan und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind z.B.  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  oder  $B_2O_3$ , um nur einige zu nennen.

45



Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 µm, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m<sup>2</sup>/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 µm.

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (z.B. Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 200 und 800 °C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan,



## 45

Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25 °C und 120 °C, bevorzugt zwischen 50 und 70 °C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1  
5 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrock-  
10 net.

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaften-  
15 der Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

Zur Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird mindestens eine der oben beschriebenen Metallocen-Komponenten in einem  
20 geeigneten Lösemittel mit mindestens einer Cokatalysatorkomponente in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird. Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten  
25 oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösemittel entfernt und das resultierende geträgerte Metallocen-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösemittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes  
30 Pulver erhalten.

Ein Verfahren zur Darstellung eines frei fließenden und gegebenenfalls vorpolymerisierten geträgerten Katalysatorsystems umfaßt die folgenden Schritte:

35

- a) Herstellung einer Metallocen/Cokatalysator-Mischung in einem geeigneten Löse- oder Suspensionsmittel, wobei die Metallocen-Komponente eine der zuvor beschriebenen Strukturen besitzt.  
40
- b) Aufbringen der Metallocen/Cokatalysatormischung auf einen porösen, bevorzugt anorganischen dehydratisierten Träger
- c) Entfernen des Hauptanteils an Lösemittel von der resultierenden Mischung  
45



## 46

- d) Isolierung des geträgerten Katalysatorsystems
- e) Gegebenenfalls eine Vorpolymerisation des erhaltenen geträgerten Katalysatorsystems mit einem oder mehreren olefinischen Monomer(en), um ein vorpolymerisiertes geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten.

- Bevorzugte Lösemittel für die Herstellung der Metallocen/Cokatalysator-Mischung sind Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische, die bei der gewählten Reaktionstemperatur flüssig sind und in denen sich die Einzelkomponenten bevorzugt lösen. Die Löslichkeit der Einzelkomponenten ist aber keine Voraussetzung, wenn sichergestellt ist, daß das Reaktionsprodukt aus Metallocen- und Cokatalysatorkomponenten in dem gewählten Lösemittel löslich ist.
- Beispiele für geeignete Lösemittel umfassen Alkane wie Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan, und Nonan; Cycloalkane wie Cyclopentan und Cyclohexan; und Aromaten wie Benzol, Toluol. Ethylbenzol und Diethylbenzol. Ganz besonders bevorzugt ist Toluol.
- Die bei der Präparation des geträgerten Katalysatorsystems eingesetzten Mengen an Aluminoxan und Metallocen können über einen weiten Bereich variiert werden. Bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Aluminium zum Übergangsmetall im Metallocen von 10 : 1 bis 1000 : 1 eingestellt, ganz besonders bevorzugt ein Verhältnis von 50 : 1 bis 500 : 1.

- Im Fall von Methylaluminoxan werden bevorzugt 30 % ige toluolische Lösungen eingesetzt; die Verwendung von 10 %igen Lösungen ist aber auch möglich.
- Zur Voraktivierung wird das Metallocen in Form eines Feststoffes in einer Lösung des Aluminoxans in einem geeigneten Lösemittel aufgelöst. Es ist auch möglich, das Metallocen getrennt in einem geeigneten Lösemittel aufzulösen und diese Lösung anschließend mit der Aluminoxan-Lösung zu vereinigen. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Voraktivierungszeit beträgt 1 Minute bis 200 Stunden.

- Die Voraktivierung kann bei Raumtemperatur (25 °C) stattfinden. Die Anwendung höherer Temperaturen kann im Einzelfall die erforderliche Dauer der Voraktivierung verkürzen und eine zusätzliche Aktivitätssteigerung bewirken. Höhere Temperatur bedeutet in diesem Fall ein Bereich zwischen 50 und 100 °C.



Die voraktivierte Lösung bzw. das Metalloccen/Cokatalysator-Gemisch wird anschließend mit einem inerten Trägermaterial, üblicherweise Kieselgel, das in Form eines trockenen Pulvers oder als Suspension in einem der oben genannten Lösemittel vorliegt, vereinigt. Bevorzugt wird das Trägermaterial als Pulver eingesetzt. Die Reihenfolge der Zugabe ist dabei beliebig. Die voraktivierte Metalloccen-Cokatalysator-Lösung bzw. das Metalloccen-Cokatalysatorgemisch kann zum vorgelegten Trägermaterial dosiert, oder aber das Trägermaterial in die vorgelegte Lösung eingetragen werden.

10

Das Volumen der voraktivierten Lösung bzw. des Metalloccen-Cokatalysatorgemisches kann 100 % des Gesamtporenvolumens des eingesetzten Trägermaterials überschreiten oder aber bis zu 100 % des Gesamtporenvolumens betragen.

15

Die Temperatur, bei der die voraktivierte Lösung bzw. das Metalloccen-Cokatalysatorgemisch mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht wird, kann im Bereich zwischen 0 und 100 °C variieren. Niedrigere oder höhere Temperaturen sind aber auch möglich.

20

Anschließend wird das Lösemittel vollständig oder zum größten Teil vom geträgerten Katalysatorsystem entfernt, wobei die Mischung gerührt und gegebenenfalls auch erhitzt werden kann. Bevorzugt wird sowohl der sichtbare Anteil des Lösemittels als auch der Anteil in den Poren des Trägermaterials entfernt. Das Entfernen des Lösemittels kann in konventioneller Art und Weise unter Anwendung von Vakuum und/oder Spülen mit Inertgas erfolgen. Beim Trocknungsvorgang kann die Mischung erwärmt werden, bis das freie Lösemittel entfernt worden ist, was üblicherweise 1 bis 3 Stunden bei einer vorzugsweise gewählten Temperatur zwischen 30 und 60 °C erfordert. Das freie Lösemittel ist der sichtbare Anteil an Lösemittel in der Mischung. Unter Restlösemittel versteht man den Anteil, der in den Poren eingeschlossen ist.

Alternativ zu einer vollständigen Entfernung des Lösemittels kann das geträgerte Katalysatorsystem auch nur bis zu einem gewissen Restlösemittelgehalt getrocknet werden, wobei das freie Lösemittel vollständig entfernt worden ist. Anschließend kann das geträgerte Katalysatorsystem mit einem niedrig siedenden Kohlenwasserstoff wie Pentan oder Hexan gewaschen und erneut getrocknet werden.

Das erfindungsgemäß dargestellte geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt oder vor seiner Verwendung in einem Polymerisationsprozeß mit einem oder mehreren olefinischen Monomeren vorpolymerisiert werden.



Die Ausführung der Vorpolymerisation von geträgerten Katalysatorsystemen ist beispielsweise in WO 94/28034 beschrieben.

Als Additiv kann während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins bevorzugt eines  $\alpha$ -Olefins (beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyltrimethylvinylsilan) als modifizierende Komponente oder ein Antistatikum (wie in US Serial No. 08/365280 beschrieben) zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiv zu Metallocenkomponente Verbindung I beträgt dabei bevorzugt zwischen 1 : 1000 bis 1000 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 20 bis 20 : 1.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation einer oder mehrerer Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, enthaltend mindestens eine Übergangsmetallkomponente der Formel I. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

Bevorzugt werden Olefine der Formel  $R_m-CH=CH-R_n$  polymerisiert, worin  $R_m$  und  $R_n$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, und  $R_m$  und  $R_n$  zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 - 20, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylnorbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Propen oder Ethen homopolymerisiert, oder Propen mit Ethen und/oder mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie Buten Hexen oder Vinylcyclohexan, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Butadien, Norbornadien, Ethylidennorbornen oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Ethen/Propen-Copolymere oder Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von 0 bis 300 °C, bevorzugt 50 bis 200 °C, ganz besonders bevorzugt 50 - 80 °C durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 5 bis 64 bar.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.



Das erfindungsgemäß dargestellte Katalysatorsystem kann als einzige Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen eingesetzt werden, oder bevorzugt in Kombination mit mindestens einer Alkylverbindung der Elemente aus der I. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems, wie z.B. einem Aluminium-, Magnesium- oder Lithiumalkyl oder einem Aluminoxan eingesetzt werden. Die Alkylverbindung wird dem Monomeren oder Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomeren von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Die Menge der zugesetzten Alkylverbindung hängt von der Qualität der eingesetzten Monomere ab.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

Das Katalysatorsystem kann dem Polymerisationssystem pur zugeführt werden oder zur besseren Dosierbarkeit mit inerten Komponenten wie Paraffinen, Ölen oder Wachsen versetzt werden. Bei der Polymerisation kann außerdem ein Antistatikum zusammen mit oder getrennt von dem eingesetzten Katalysatorsystem in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem dargestellten Polymere (im folgenden auch erfindungsgemäße (Co) Polymere) zeigen eine gleichmäßige Kornmorphologie und weisen keine Feinkornanteile auf. Bei der Polymerisation mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

Die erfindungsgemäßen (Co)Polymere sind sowohl Homo- als auch Random-Copolymere des Propylens. Ihre Molmasse  $M_w$  (gemessen mit der Gelpermeationschromatographie) liegt im Bereich von 100.000 bis 1.000.000 g/mol und ihr  $M_w/M_n$  (gemessen mit der Gelpermeationschromatographie) liegt im Bereich von 1.8 bis 4.0, vorzugsweise 1.8 bis 3.5. Random-Copolymere des Propylens enthalten in untergeordneten Mengen mit Propylen copolymerisierbare Monomere, beispielsweise  $C_2$ - $C_8$ -Alk-1-ene wie u.a. Ethylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en oder 4-Methyl-1-penten. Es können auch zwei oder mehr verschiedene Comonomere verwendet werden; man erhält dann z.B. Random-Terpolymere.

Besonders geeignet sind u.a. Homopolymere des Propylens oder Copolymere des Propylens mit bis zu 50 Gew.-% einpolymerisierter anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen. Die Copolymere des Propylens sind hierbei statistische Copolymere oder Block- oder Impactcopolymere. Sofern die Copolymere des Propylens statistisch aufgebaut sind, enthalten sie im allgemeinen bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-%, besonders bevorzugt bis



## 50

zu 1 Gew.-%, andere Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen, insbesondere Ethylen, But-1-en- 4-Methyl-1-penten oder ein Gemisch aus Ethylen und But-1-en, Ethylen und 1-Hexen oder Ethylen und 4-Methyl-1-penten.

5

Die erfindungsgemäßen Copolymere sind weiterhin Block- oder Impactcopolymere des Propylens, bei denen man in der ersten Stufe ein, z.B. erfindungsgemäßes, Propylenhomopolymer oder ein erfindungsgemäßes Random-Copolymer des Propylens mit 0,001 bis 10 15 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 6 Gew.-%, anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen (z.B. Ethylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten) herstellt und dann in der zweiten Stufe ein Propylen-Ethylen-Copolymer mit Ethylengehalten von 15 bis 80 Gew.-%, wobei das Propylen-Ethylen-Copolymer zusätzlich noch 15 weitere C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alk-1-ene (z.B. Ethylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten) enthalten kann, hinzupolymerisiert. In der Regel wird soviel des Propylen-Ethylen-Copolymers (enthaltend gegebenenfalls als weitere Monomere Ethylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten) hinzupolymerisiert, daß das in der 20 zweiten Stufe erzeugte Copolymer im Endprodukt einen Anteil von 3 bis 60 Gew.-% aufweist.

Erfindungsgemäße Propylenhomo- und -copolymere sind gekennzeichnet durch einen Gehalt meso-konfigurierter Dyaden (gemessen mit 25 <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, siehe Beispiele) von mindestens 90 %, bevorzugt von mindestens 95 % und besonders bevorzugt von mindestens 98 %.

Erfindungsgemäße Random-Copolymere zeichnen sich durch einen Mindestgehalt an 2,1-Insertionen (gemessen mit <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, siehe Beispiele) von Propenmonomeren ((intra-chain-)Regiofehler) aus. Die erfindungsgemäßen Random-Copolymere haben mindestens vier, bevorzugt mindestens sechs und besonders bevorzugt mindestens 7,5 (intra-chain-)Regiofehler pro Polymerkette. Diese 35 Eigenschaft der erfindungsgemäßen Copolymere wird derzeit durch folgende mechanistische Theorie, deren Richtigkeit aber nicht als einschränkend für den Gegenstand der Erfindung gemeint ist, erklärt: Nicht-erfindungsgemäße Random-Copolymere werden mit single-site-Katalysatoren (z.B. Metallocenkatalysatoren) erzeugt, 40 die der wachsenden Polymerkette nach einem Regiofehler einen Kettenabbruch auf ein koordiniertes Ethylen gestatten. Dieser Reaktionsweg führt zu einer Z-2-Butenylendgruppe (die vom im Reaktor gegebenenfalls vorhandenen Wasserstoff zu einer n-Butylgruppe reduziert werden kann) und zu einem niedrigen Gehalt von (intra-chain-)Regiofehlern. Mittelbar führt dieser Mechanismus im Allgemeinen zu sinkenden Molmassen bei steigendem Ethyleneinbau. Bei 45 den erfindungsgemäßen Copolymeren unterdrückt das erfindungs-



## 51

gemäße Katalysatorsystem den geschilderten Kettenabbruchsmechanismus, an Regiofehler schließt sich eine Kettenfortsetzung an. Mittelbar führt dies zu Copolymeren, deren Molmasse mit steigendem Ethyleneinbau wächst.

5

Random-Copolymere, die mit single-site-Katalysatoren (z.B. Metallocenkatalysatoren) erzeugt werden, zeichnen sich beispielsweise gegenüber Ziegler-Natta-katalysierten Copolymeren mit vergleichbarem Comonomereneinbau durch eine Reihe von Eigenschaften

10 aus.

- So weisen single-site-katalysierte Copolymere eine gleichmäßige Comonomer-Verteilung über ihr Molmassenspektrum auf. Eine solche Verteilung kann z.B. über eine gekoppelte GPC-IR-Messung bestimmt werden.  
15
- In single-site katalysierten Copolymeren sind die Comonomeren statistisch verteilt, während Ziegler-Natta-katalysierte Copolymere das Comonomer schon bei niedrigen Einbauraten eher blockweise einbauen. Sie schwankt nur wenig, sofern die Fraktionen hinreichend großen Anteil (mindestens 10 %) am Gesamtpolymer haben. Bei erfindungsgemäßen Copolymeren schwankt der Einbau um maximal 10 %, bevorzugt um maximal 5 %, besonders bevorzugt um maximal 1,5 % zwischen den Fraktionen mit hinreichend großen Anteil.  
20
- Single-site-katalysierte Copolymere zeichnen sich durch eine enge Molmassenverteilung ex Reaktor (im Allgemeinen  $M_w/M_n \leq 3,5$ ) aus. Ziegler-Natta-katalysierte haben ex Reaktor breitere Molmassenverteilungen.  
25
- Ferner zeichnen sich single-site-katalysierte Copolymere durch einen niedrigen Anteil löslicher Anteile aus. Bei einem Einbau von 10 mol% Ethylen liegt der etherlösliche Anteil unter 2 Gew.%.  
30

35

Eine Kombination aus obengenannten Merkmalen führt außerdem dazu, dass die erfindungsgemäßen Polymere (Homo- und Copolymere) bei einer TREF (Meßmethode siehe Beispiele) innerhalb eines engen Temperaturbereichs eluiert werden. Bei den erfindungsgemäßen Homo- und Random-Copolymeren werden 80 bis 100 Gew.-% innerhalb eines Temperaturintervalls eluiert, dass sich von 15 °C unterhalb bis 15 °C oberhalb der Temperatur mit der maximalen Elution ("Peaktemperatur") erstreckt. Bevorzugt erstreckt sich der Bereich von 15 °C unterhalb bis 10 °C oberhalb der Peaktemperatur  
40

45



und besonders bevorzugt von 10 °C unterhalb bis 10 °C oberhalb der Peaktemperatur.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere sind zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z.B. Rohre) geeignet. Die Formteile zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Zähigkeit, auch bei Temperaturen unter 20°C, in Verbindung mit hoher Steifigkeit aus.

10

Formkörper (z.B. Spritzgußartikel) aus den erfindungsgemäßen Blockpolymeren werden im allgemeinen mit den üblichen, dem Fachmann bekannten, Spritzgießverfahren hergestellt und weisen eine neuartige Eigenschaftskombination von Steifigkeit, Zähigkeit und Transparenz auf und haben zudem geringen Weißbruch.

Der E-Modul, als Maß für die Steifigkeit der erfindungsgemäßen Copolymeren, gemessen im Zugversuch nach ISO 527, liegt im allgemeinen im Bereich von 500 bis 6000, vorzugsweise im Bereich von 800 bis 2000 ganz besonders bevorzugt in Bereich von 900 bis 1400 MPa.

Die Charpy-Schlagzähigkeit, als Maß für die Zähigkeit der erfindungsgemäßen Copolymeren, gemessen nach ISO 179-2/1eU, liegt, bei 23 °C bei > 200 kJ/m<sup>2</sup> und bei - 20 °C bei > 20 kJ/m<sup>2</sup>. Bevorzugt wird bei 23 °C kein Bruch des Prüfkörpers registriert.

Der Haze, als Komplementärwert für Transparenz (%Transparenz - %Haze = 100 %), bestimmt nach ASTM D 1003, beträgt für die erfindungsgemäßen Copolymeren vorzugsweise weniger als 40 %, besonders bevorzugt weniger als 30 %.

Die erfindungsgemäßen Spritzgieß-Artikel können noch die üblichen Thermoplast-Additive in den üblichen Mengen enthalten. Als Additive kommen in Frage Antistatika, Gleitmittel, wie Fettsäureamide, beispielsweise Erucasäureamid, Stabilisatoren, Brandschutzmittel, Neutralisationsmittel, wie Calciumstearat, Pigmente, Farbstoffe wie Pigmentfarbstoffe oder Flüssigfarben, Ruß, und außerdem anorganische Füllstoffe wie Talkum, Kreide, Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciummagnesiumcarbonat, Siliciumdioxid, Titandioxid, Glasfasern sowie organische Füllstoffe wie Polyester, Polystyrol, Polyamid und halogenierte organische Polymere.

45



- Bevorzugte Additive sind außerdem Nukleierungsmittel, wie Talkum, Alkali-, Erdalkali- oder Aluminium-Salze von Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylaryl-Carbonsäuren, bestimmte Polymere, wie Polyvinylcyclohexan oder Polycyclopenten, sowie Polyhydroxyverbindungen, wie Sorbitolderivate. Bevorzugt sind Talkum, Aluminium-, Alkali- und Erdalkali-Salze cyclischer Arylalkylcarbonsäuren, sowie Sorbitolderivate. Besonders bevorzugt sind Sorbitolderivate.
- 10 Die erfindungsgemäßen Homo- und Copolymere sind zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper, Fasern, Filamenten, Spritzgußteilen, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z.B. Rohren) geeignet.
- 15 Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere sind gut geeignet zur Herstellung von Formkörpern mittels Spritzgieß- und Extrusionsverfahren. Insbesondere zur Herstellung von Spritzgießartikeln für diverse Verwendungen, wie exemplarisch im Folgenden beschrieben.
- 20 Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere sind geeignet für Verwendungen (Anwendungen)
- im Audio/Video/Computer-Bereich  
wie SACD/DVD/CD/Minidisc/CD-ROM Verpackungen, Cassettenhüllen,
- 25 Boxen für Disketten und Bänder, Chip-Karten, Chip-Karten-Schutzhüllen;
- im Medizinbereich  
wie Petrischalen, Küvetten, Blutanalyseröhrchen, Pipetten, Ein-
- 30 malpipettenspitzen, Arzneimittelpackungen, insbesondere Dosen, Tuben, Röhrchen, Blister oder Deckel, Spritzenzylinder und Spritzenstempel;
- für Molkerei- und Lebensmittel-Verpackungen, insbesondere auch
- 35 für Kühl- und Tiefkühl-Anwendungsbereiche,  
wie Joghurtbecher, Desserbecher, Milch- und Milchprodukte-Verpackungen wie Käseverpackungen, Feinkostbecher, Portionsbehälter, Menüschen, Tuben, Flaschen, wie Ketchupflaschen, Flaschenverschlüsse, Kühl- und Tiefkühlbehälter, wie Eiscremebehälter;
- 40 im Haushaltsartikelbereich, insbesondere auch für Kühl- und Tiefkühl-Anwendungsbereich,  
wie Trinkbecher, Geschirr, Schüsseln, Behälter für Lebensmittel, insbesondere für den Kühl- und Tiefkühlbereich, wie Käsedosen
- 45 oder Wurstdosen, Mikrowellenanwendungen, Catering, spritzgeblasene Behälter, Flaschen, Tuben, Abfallbehälter, Filtergehäuse,



Kleiderbügel, Isolierkannen, Babyflaschen, Deckel für Babyflaschen, Schnullerteile, Kartuschen, Klipse;

im Büroartikelbereich,

- 5 wie Ablagekästen, Sortierkästen, Magazinkästen, Papierkörbe, Stehsammler, Ordner, Ordnerücken, Zeichenutensilien, Kartuschen, Tintenpatronen, Bürogeräte wie Locher oder Hefter, Schreibgeräte wie Schreiberhülsen oder Textmarker;

- 10 im Kosmetikverpackungsbereich,

wie Creme- und Zahnpastenbehälter, beispielsweise Tuben oder Dosierspender, Salbenbehälter, Kappen, Flaschen, Tuben, Hülsen, Dosen, Boxen wie Feuchttuchboxen, Deoroller (Kugel und Gehäuse), Verschlüsse, Kappen, Deckel allgemeiner Art;

- 15

im Waschmittelverpackungsbereich,

für Waschmittel-Verkaufsverpackungen wie Containerboxen, Flaschen oder Tuben, Dosierbehälter, Dosierkugeln;

- 20 im Sanitärbereich,

wie Zahnbürstenköcher, Becher, Bürstenkörper, NaBrasiererkörper, Ablagen im Badezimmer, Badezimmermöbel, Spiegelschränke, Toilettensitze und Toilettendeckel, Seifenspender;

- 25 im Elektrogerätebereich,

wie Kaffeemaschinengehäuse, Sichtfenster für Kaffeemaschinen oder Wasserkocher, Eierkocherabdeckungen, Kühlschranks- und Gefriergeräte-Innenteile wie Verkleidungen, Gemüsefächer oder Lagerkörbe, Personenwaagen, Bügeleisen, Lampenabdeckungen, Elektro-

- 30 gerätegehäuse z. B. Computer- und Monitor-Gehäuse, Werkzeuggehäuse;

im Lager- und Transportbehälterbereich,

wie Schraubenbehälter, Werkzeugbehälter, Blister-Verpackungen,

- 35 Kisten, Körbe, Flaschen, Tuben, Kartuschen, Köcher, Paletten, Sichtfenster, Transportbehälter, Schmuck- und Geschenkverpackungen, Wandhalter;

im Spielzeugbereich,

- 40 wie Spielzeuge oder Spielzeugteile sowie deren Verpackung, beispielsweise Spielkartenverpackungen, Spielzeug-Aufbewahrungsbehälter;

im Laborbedarfsbereich,

- 45 wie Meßbecher, Meßzylinder, Laborflaschen, für beispielsweise aggressive Substanzen, Eimer, Köcher;



im Kraftfahrzeugbereich,  
wie Abdeckungen für Innenbeleuchtungen, Glasersatz, Polycarbonat-  
oder Polystyrol-Ersatz, schlagzähe Innenverkleidungen und Außen-  
verkleidungen;

5

im Möbelbereich, vorzugsweise für Möbel im Außenbereich,  
wie transparente, eingefärbte oder nicht eingefärbte Gartenmöbel;

im Gartenbedarf,

10 wie Blumenkästen, Blumentöpfe, Gießkannen, Wasserbehälter,  
Komposter, Eimer, Beregnungssysteme, Teile von Gartengeräten.

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht  
einschränkende Beispiele erläutert.

15

#### I Synthese der Metallocene

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der organome-  
tallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und  
20 Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-  
Box). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon  
gespült und über Molsieb absolutiert.

Die Darstellung von Heteropentalensystemen erfolgt nach einer  
25 Vorschrift von Ewen et al. , Metalorganic Catalysts for Synthesis  
and Polymerisation, 1999, Springer-Verlag, 150-169.

#### Beispiel 1: Darstellung von 2-Chlorisopentyrophenon

30 29.2 g (mmol) Magnesiumspäne werden mit 80 ml THF vorgelegt. Dazu  
werden nach Starten mit 1/60 (2 ml) der Gesamtmenge des 1-Isobu-  
tylbromids die Restmenge der 136 ml (mmol) Isobutylbromid ver-  
dünnt mit 300 ml THF unter Rückfluß innerhalb von 1 h zugetropft.  
Danach wird die dunkelbraune Lösung noch 1 h am Rückfluß erhitzt.  
35 Anschließend werden 15 ml DME zugegeben. Die auf Raumtemperatur  
abgekühlte Grignardsuspension wird über eine Kanüle portionsweise  
zu einer Suspension von 305 mg (mmol) Kupfer [I] iodid und 137.6  
g (mmol) 2-Chlorbenzonitril gelöst in 240 ml THF zugegeben. Gegen  
Ende der Grignardzugabe wird die Suspension 2 h am Rückfluß er-  
40 hitzt. Zu der stark gerührten Suspension wird eine Lösung von 327  
ml Wasser zugetropft. Anschließend werden 218 ml 37% Salzsäure in  
20 Minuten zugegeben. Die Emulsion wird 1h bei 50 °C stark ge-  
rührt, danach wird die wäßrige Phase von der organischen Phase  
abgetrennt. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und an-  
45 schließlich der Rückstand mit 50 ml Toluol versetzt. Das Toluol  
wird am Rotationsverdampfer entfernt, wobei das restliche Wasser  
azeotrop abdestilliert wird. Das Rohprodukt wird ohne weiter Rei-



## 56

nigung für die nächste Stufe eingesetzt. Man isoliert 205.5 g Rohprodukt welches ohne weitere Reinigung für die nächste Stufe eingesetzt wird.

- 5  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.37-7.26 (m, 4H, arom- H), 2.81 (d, 2H,  $\text{CH}_2\text{-H}$ ), 2.23 (m, 1H,  $\text{CH-H}$ ), 0.97 (d, 6H, Isopropyl- $\text{CH}_3$ ).

Beispiel 2: Darstellung von 2-Isopropyl-7-chlor-1-indanon

- 10 134 g (mmol) 2-Chlorpentyrophenon werden bei Raumtemperatur zusammen mit 200.6 g (mmol) Urotropin vorgelegt und mit 173.6 g (mmol) Acetanhydrid tropfenweise versetzt. Die resultierende Mischung wird 4.5 Stunden bei 80°C gerührt. Nach beendeter Reaktion werden bei 80°C 142.3 ml Wasser und anschließend 360 g 20%ige NaOH
- 15 zugegeben und die zähe Reaktionsmasse in Lösung gebracht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird zweimal mit insgesamt 400 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zweimal mit insgesamt 200 ml 10%iger Salzsäure gewaschen und über 140 g Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung organische Dichlormethanphase wird innerhalb von 2.5 Stunden zu 273 ml konzentrierter, 70°C warmer Schwefelsäure getropft, wobei die Zutropfrate so gewählt wird, daß die Temperatur der Schwefelsäure-Lösung während der Reaktion durch Abdestillieren von Dichlormethan 70°C nicht unterschreitet. Anschließend läßt man die Schwefelsäure-Lösung auf
- 25 Raumtemperatur abkühlen und gibt die abgekühlte Lösung unter kräftigem Rühren zu 1000 ml Eiswasser. Danach wird die Schwefelsäure-Lösung dreimal mit insgesamt 700 ml Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit 250 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und über 140 g Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das entstandene Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum über eine Vigreux-Kolonne mit Kolonnenkopf destilliert. Man erhält 67.34 g (47%) 2-Isopropyl-7-chlor-1-indanon als gelbe Flüssigkeit.

35

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.39-7.28 (m, 3H, arom- H), 3.14 (dd, 1H,  $\text{CH}_2\text{-H}$ ), 2.91 (dd, 1H,  $\text{CH}_2\text{-H}$ ), 2.70 (m, 1H,  $\text{CH-H}$ ), 2.42 (m, 1H, Isopropyl-CH), 1.08, 0.84 (je d, je 3H, Isopropyl- $\text{CH}_3$ ).

- 40 Beispiel 3: Darstellung von 2-Isopropyl-7-(4'-tert.-butylphenyl)-1-indanon

- 28.0 g (mmol) 2-Isopropyl-7-chlor-1-indanon, 28.64 g (mmol) 4-tert.-Butylphenyl-boronsäure, 35.56 g (mmol) Natriumcarbonat,
- 45 302 ml (mmol) Ethylenglykol und 21.6 ml Wasser werden vorgelegt. Die Mischung wird mehrfach durch vorsichtiges Anlegen eines Ölpumpenvakuums und anschließendes Belüften mit Argon entgast und



## 57

mit Argon gesättigt. Es wird auf 80 °C erhitzt und anschließend unter kräftigem Rühren eine frisch bereitete Katalysatorlösung aus 60.23 mg (mmol) Palladiumacetat, 1.79 ml (mmol) einer wäßrigen TPPTS-Lösung (0.6 molar) in 25 ml Wasser hinzugegeben und das  
5 Reaktionsgemisch 5 h unter Rückfluß und weiterem Rühren bis zum vollständigen Umsatz erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 300 ml Wasser hinzugegeben. Nach weiterem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Ethylenglykolphase noch 6-mal mit insgesamt 900 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen werden  
10 den zweimal mit insgesamt 250 ml Natriumchloridlösung gewaschen und mit 150 g Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Trocknen des Rückstandes und anschließendem Destillieren im Ölpumpenvakuum werden 40 g (97%) 2-Isopropyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indanon als orange-  
15 braunes, zähes Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.39-7.24 (m, 7H, arom-H), 3.17 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>-H), 2.94 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>-H), 2.63 (m, 1H, CH-H), 2.38 (m, 1H, Isopropyl-CH), 1.31 (s, 9H, tert.butyl-H), 1.06, 0.78 (je d, je 3H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>).

20

Beispiel 4: Darstellung von 2-Isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden

4.83 g (mmol) Natriumborhydrid und 39.1 g (mmol) 2-Isopropyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indanon werden in 118 ml Toluol vorgelegt. Bei 50°C werden 22.5 ml Methanol langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung 6 h bei 50°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 50 ml 2 n Schwefelsäure hinzu und rührt 30 Minuten kräftig nach. Anschließend wird das Gemisch in einen  
30 Scheidetrichter überführt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase zweimal mit insgesamt 60 ml 2 n Schwefelsäure ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt, und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches wird fast vollständig entfernt und anschließend zum Rückstand 200  
35 ml Toluol sowie 0.4 g (mmol) p-Toluolsulfonsäure gegeben. Aus dem Reaktionsgemisch wird durch 1.5 stündiges Erhitzen am Wasserabscheider bis zum vollständigem Umsatz Wasser abdestilliert. Anschließend wird die Reaktionsmischung einmal mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Magnesium-  
40 sulfat getrocknet. Nach Abtrennen des Magnesiumsulfats wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 35.7 g 2-Isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden (96% Gesamtausbeute).  
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.11-6.91 (m, 7H, arom-H), 6.48 (s, 1H, Olefin-H), 3.17 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-H), 2.55 (m, 1H, Isopropyl-CH), 1.15  
45 (s, 9H, tert.butyl-H), 0.96 (d, 6H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>).



Das 2-Isopropyl-4-phenyl-inden (2), 2-Isopropyl-4-(2-naph-  
tyl)-inden (3), 2-Isopropyl-4-(1-naphthyl)-inden (4) wird analog,  
durch Kupplung mit den entsprechenden Boronsäuren wie in Beispiel  
3 beschrieben, erhalten dargestellt. Die NMR-Daten dieser Ver-  
5 bindungen sind in der nachstehenden Tabelle notiert.

	Aromaten- Bereich	Olefin-H	Aliphati- sche-H	Isopropyl- CH	Isopropyl- CH <sub>3</sub>
10 2	7.13-6.95	6.53	3.19	2.61	0.97
3	7.45-7.30	6.24	3.67	2.81	0.98
4	7.40-7.26	6.22	3.60	2.80	0.96

Beispiel 5: Darstellung von 2-Methyl-4-(4' tert.butyl-phe-  
15 nyl)1-dimethylchlorosilan-inden

20.0 g (76 mmol) 2-Methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-inden werden in  
160 ml Toluol und 5 ml DME vorgelegt. Zu dieser Lösung werden  
28.4 ml (76mmol) einer Butyllithium-Lösung getropft, nach been-  
20 deter Zugabe wird 1 Stunde bei 80 °C nachgerührt. Die so entstan-  
dene Reaktionslösung wird langsam zu einer auf -40 °C vorgekühlten  
Lösung aus 27.7 ml (229 mmol) Dimethyldichlorosilan in 260 ml THF  
getropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt die Re-  
aktionsmischung über Nacht. Anschließend wird das Lösungsmittel  
25 im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in  
100ml Toluol aufgenommen. Das unlösliche Lithiumchlorid wird über  
einer G4-Fritte abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im  
Ölpumpenvakuum entfernt. Man isoliert 24.8 g (98 %) des gewünsch-  
ten Produktes.

30 <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.3-7.0 (m, 7H, arom- H), 6.7 (s, 1H,  
Olefin-H-Inden), 3.5 (s, 1H, H-Inden), 2.1 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.3 (s,  
9H, tert.Butyl), 0.3, 0.05 (je s, je 3H,  
CH<sub>3</sub>-Si).

35 Beispiel 6: Darstellung von 2-Ethyl-4-(4' tert.butyl-phe-  
nyl)1-dimethylchlorosilan-inden

20.0 g (72.4 mmol) 2-Ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-inden werden  
in 153 ml Toluol und 4.8 ml DME vorgelegt. Zu dieser Lösung wer-  
40 den 27.0 ml (72.4 mmol) einer Butyllithium-Lösung getropft, nach  
beendeter Zugabe wird 1 Stunde bei 80 °C nachgerührt. Die so ent-  
standene Reaktionslösung wird langsam zu einer auf -40 °C vorge-  
kühlten Lösung aus 26.3 ml (217 mmol) Dimethyldichlorosilan in  
248 ml THF getropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und  
45 rührt die Reaktionsmischung über Nacht. Anschließend wird das Lö-  
sungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Rück-  
stand in 100ml Toluol aufgenommen. Das unlösliche Lithiumchlorid



## 59

wird über einer G4-Fritte abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im Ölpumpenvakuum entfernt. Man isoliert 25.5 g (95 %) des gewünschten Produktes.

1H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.3-7.0 (m, 7H, arom-H), 6.7 (s, 1H, Olefin-H-Inden), 3.6 (s, 1H, H-Inden), 2.6, 2.4 (je m, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.3 (s, 9H, tert. Butyl), 1.1 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), ( 0.3, 0.0 (je s, je 3H, CH<sub>3</sub>-Si).

Beispiel 7: Darstellung von 2-Methyl-(4-thiapentalen)1-dimethylchlorosilan

20.0 g (148 mmol) 2-Methyl-(2-hydrocyclopenta[2, 1-b]-thiophen) werden in 260 ml Toluol und 8 ml DME vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 55.3 ml (148 mmol) einer Buthyllithium-Lösung getropft, nach beendeter Zugabe wird 1 Stunde bei 80 °C nachgerührt. Die so entstandene Reaktionslösung wird langsam zu einer auf -40 °C vorgekühlten Lösung aus 53.9 ml (446 mmol) Dimethyldichlorosilan in 460 ml THF getropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt die Reaktionsmischung über Nacht. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in 100ml Toluol aufgenommen. Das unlösliche Lithiumchlorid wird über einer G4-Fritte abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im Ölpumpenvakuum entfernt. Man isoliert 29.1 g (86 %) des gewünschten Produktes.

1H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7.3-6.8 (m, 2H), 6.7-6.4 (m, 1H), 4.0-3.4 (m, 2H), 2.6 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.3, -0.05 (je s, je 3H, CH<sub>3</sub>-Si).

Beispiel 8: Darstellung von 2-Methyl-4-(1-naphtyl)1-dimethylchlorosilan-inden

18.5 g (72 mmol) 2-Methyl-4-(1-naphtyl)-inden werden in 150 ml Toluol und 4.8 ml DME vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 26.9 ml (72mmol) einer Buthyllithium-Lösung getropft, nach beendeter Zugabe wird 1 Stunde bei 80 °C nachgerührt. Die so entstandene Reaktionslösung wird langsam zu einer auf -40 °C vorgekühlten Lösung aus 26.2 ml (216 mmol) Dimethyldichlorosilan in 250 ml THF getropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt die Reaktionsmischung über Nacht. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in 100ml Toluol aufgenommen. Das unlösliche Lithiumchlorid wird über einer G4-Fritte abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im Ölpumpenvakuum entfernt. Man isoliert 23.4 g (93 %) des gewünschten Produktes.



## 60

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.45–7.32 (m, 7H, arom- H), 6.26 (s, 1H, Olefin-H-Inden), 3.69 (s, 1H, H-Inden), 2.15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.46, 0.18 (je s, je 3H, CH<sub>3</sub>-Si).

- 5 Andere Indenyl-Dimethylchlorosilan- und Heteropentalen-Dimethylchlorosilan- systeme können analog zu den oben beschriebenen Beispielen synthetisiert werden.

Beispiel 9: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)

- 10 thyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)
- 16.8 g (57.7 mmol) 2-Isopropyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden werden in 131 ml Toluol und 5.0 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 21.5 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) zügig versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf 80 °C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und tropft diese Reaktionslösung zu einer Lösung aus 20.5 g (57.7 mmol) 2-Methyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden-dimethylchlorosilan in 246 ml Toluol innerhalb von 1 Stunde zu. Anschließend wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es werden 60 ml Wasser hinzugegeben und die sich bildenden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit insgesamt 100 ml Toluol extrahiert. Danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Magnesiumsulfats wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das gewünschte Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) wird in einer Ausbeute von 31.6 g (90%) isoliert (Reinheit 90%).

- <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.5–7.1 (m, 14H, arom- H), 6.71, 6.62 (je s, je 1H, Olefin-H-Inden), 3.31, 3.35 (je s, je 2H, CH<sub>2</sub>-H), 2.65 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-H), 1.35, 1.33 (je s, je 9H, tert.-Butyl), 1.15 (d, 6H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>), 0.0, 0.2 (je d, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>).

Beispiel 10: Darstellung von Dimethylsilan-

- 40 diyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)

- 9.4 g (32.5 mmol) 2-Isopropyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden werden in 74 ml Toluol und 3 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 12.1 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) zügig versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf 80 °C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man auf



## 61

Raumtemperatur abkühlen und tropft diese Reaktionslösung zu einer Lösung aus 12.0 g (32.5 mmol) 2-Ethyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden-dimethylchlorsilan in 138 ml Toluol innerhalb von 1 Stunde zu. Anschließend wird bei Raumtemperatur über Nacht ge-  
5 rührt. Es werden 50 ml Wasser hinzugegeben und die sich bildenden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit insgesamt 100 ml Toluol extrahiert. Danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des  
10 Magnesiumsulfats wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Öpumpenvakuum getrocknet. Das gewünschte Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) wird in einer Ausbeute von 19.3 g (95%) isoliert (Reinheit 90%).  
15 <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.48-7.12 (m, 14H, arom-H), 6.91, 6.72 (je s, je 1H, Olefin-H-Inden), 3.51, 3.47 (je s, je 2H, CH<sub>2</sub>-H), 2.81 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-H), 2.65 (m, 1H, CH-Isopropyl), 1.41, 1.37 (je s, je 9H, tert.-Butyl), 1.28 (d, 6H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>), 0.98 (t, 3H, CH<sub>3</sub>-H), 0.1, 0.3 (je d, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>).

20

Beispiel 11: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl)-1-inden) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)

16.8 g (57.7 mmol) 2-Isopropyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden  
25 werden in 131.2 ml Toluol und 5 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 21.5 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) zügig versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf 80 °C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und tropft diese Reaktionslösung zu einer  
30 Lösung aus 17.2 g (57.7 mmol) 2-Methyl-4-phenyl-1-inden-dimethylchlorsilan in 150 ml Toluol innerhalb von 1 Stunde zu. Anschließend wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es werden 50 ml Wasser hinzugegeben und die sich bildenden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen und die  
35 vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit insgesamt 100 ml Toluol extrahiert. Danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Magnesiumsulfats wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Öpumpenvakuum getrocknet. Das gewünschte Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl-1-inden) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) wird  
40 in einer Ausbeute von 24.9 g (80%) isoliert (Reinheit 80%).  
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.35-7.10 (m, 14H, arom-H), 6.89, 6.69 (je s, je 1H, Olefin-H-Inden), 3.45, 3.39 (je s, je 2H, CH<sub>2</sub>-H), 2.55 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-H), 1.40 (s, 9H, tert.-Butyl),  
45 1.3 (d, 6H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>), 0.05, 0.25 (je d, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>).



## 62

Beispiel 12: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-Methyl-(thiapentalen)(2-Isopropyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-inden)

Es werden 8.4 g (28.9 mmol) 2-Isopropyl-4-(4' tert.butyl-phe-  
5 nyl)-inden in 80 ml Toluol und 3.0 ml THF vorgelegt und mit 10.7  
ml (33.9 mmol) Butyllithium-Lösung versetzt. Nach beendeter Zu-  
gabe wird die Reaktionslösung auf 80 °C erhitzt und 1 Stunde bei  
dieser Temperatur gerührt. Man läßt anschließend auf Raumtempera-  
tur abkühlen und tropft diese Lösung innerhalb von 1 Stunde bei  
10 Raumtemperatur zu einer Lösung aus 6.6 g (28.9 mmol) 2-Me-  
thyl-(thiapentalen)1-dimethylchlorosilan in 140 ml Toluol . Die  
entstandene Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur über Nacht  
gerührt. Danach wird die Reaktionslösung auf 100ml Wasser gegeben  
und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird ein-  
15 mal mit 50 ml Toluol extrahiert und die vereinigten organischen  
Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im  
Ölpumpenvakuum abgezogen und man isoliert 10.2 g (75 %) des ge-  
wünschten Liganden-Systems.

1H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.6-6.8 (m, 10H, arom-H), 6.5 (m, 1H),  
20 6.6, 6.4 (je d, je 1H, H-Inden), 3.7-3.6 (dd, 2H), 3.3-3.0 (m,  
2H), 2.55 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.4 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 9H,  
tert.Butyl), 1.25 (d, 6H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>), -0.1, -0.3 (je d, je  
3H, CH<sub>3</sub>-Si).

25 Beispiel 13: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-  
(4' tert.butyl-phenyl)-inden) (2-methyl-4,5-benzo-inden)

17.0 g (58.4 mmol) 2-Isopropyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden  
werden in 135 ml Toluol und 5 ml THF vorgelegt und bei Raumtempe-  
30 ratur mit 21.8 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) zügig  
versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf 80°C erwärmt und 1 Stunde  
bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtem-  
peratur abkühlen und tropft diese Reaktionslösung zu einer Lösung  
aus 15.9 g (58.4 mmol) 2-Methyl-4,5-benzo-inden-dimethylchlorsil-  
35 lan in 150 ml Toluol innerhalb von 1 Stunde zu. Anschließend wird  
bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es werden 70 ml Wasser  
hinzugegeben und die sich bildenden Phasen getrennt. Die organi-  
sche Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen und die vereinigten  
wäßrigen Phasen zweimal mit insgesamt 100 ml Toluol extrahiert.  
40 Danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesium-  
sulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Magnesiumsulfats wird das  
Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum ge-  
trocknet. Das gewünschte Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-  
(4' tert.butyl-phenyl)-inden) (2-methyl-4,5-benzo-inden) wird in  
45 einer Ausbeute von 24.5 g (80%) isoliert (Reinheit 80%).



## 63

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.6-7.1 (m, 12H, arom- H), 6.7, 6.5 (je d, je 1H, H-Inden), 3.2, 3.05 (je s, je 2H, CH<sub>2</sub>-H), 2.55 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.4 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.4 (s, 9H, tert. Butyl), 1.2 (d, 6H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>), 0.1, -0.15 (je d, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>).

5

Beispiel 14: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(1-naphtyl)-inden)(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-inden)

- 10 16.6 g (58.4 mmol) 2-Isopropyl-4-(1-naphtyl)-1-inden werden in 135 ml Toluol und 5 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 21.8 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) zügig versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf 80 °C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur
- 15 abkühlen und tropft diese Reaktionslösung zu einer Lösung aus 20.7 g (58.4 mmol) 2-Methyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden-dimethylchlorsilan in 240 ml Toluol innerhalb von 1 Stunde zu. Anschließend wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es werden 60 ml Wasser hinzugegeben und die sich bildenden Phasen getrennt.
- 20 Die organische Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit insgesamt 100 ml Toluol extrahiert. Danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Magnesiumsulfats wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum
- 25 getrocknet. Das gewünschte Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(1-naphtyl)-inden)(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-inden) wird in einer Ausbeute von 31.6 g (90%) isoliert (Reinheit 80%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.4-7.05 (m, 17H, arom- H), 6.8, 6.6 (je d, je 1H, H-Inden), 3.2, 3.1 (je s, je 2H, CH<sub>2</sub>-H), 2.45 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.4 (s, 9H, tert. Butyl), 1.25
- 30 (d, 6H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>), 0.15, -0.25 (je d, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>).

Beispiel 15: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl)-1-inden)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)

35

- 13.6 g (58 mmol) 2-Isopropyl-4-phenyl-1-inden werden in 135 ml Toluol und 5 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 21.6 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) zügig versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf 80 °C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen
- 40 und tropft diese Reaktionslösung zu einer Lösung aus 19.2 g (58 mmol) 2-Methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden-dimethylchlorsilan in 150 ml Toluol innerhalb von 1 Stunde zu. Anschließend wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es werden 70 ml Wasser
- 45 hinzugegeben und die sich bildenden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 90 ml Wasser gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit insgesamt 100 ml Toluol extrahiert.



## 64

Danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Magnesiumsulfats wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Öpumpenvakuum getrocknet. Das gewünschte Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl)-1-inden) (2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) wird in einer Ausbeute von 25.9 g (85%) isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.45-7.10 (m, 14H, arom-H), 6.91, 6.71 (je s, je 1H, Olefin-H-Inden), 3.45, 3.40 (je s, je 2H, CH<sub>2</sub>-H), 2.46 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-H), 1.40 (s, 9H, tert.-Butyl), 1.15 (d, 6H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>), 0.00, -0.20 (je d, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>).

Beispiel 16: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl)-1-inden) (2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)

13.6 g (58 mmol) 2-Isopropyl-4-phenyl-1-inden werden in 135 ml Toluol und 5 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 21.6 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) zügig versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf 80 °C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und tropft diese Reaktionslösung zu einer Lösung aus 20.0 g (58 mmol) 2-Ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden-dimethylchlorsilan in 150 ml Toluol innerhalb von 1 Stunde zu. Anschließend wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es werden 70 ml Wasser hinzugegeben und die sich bildenden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 90 ml Wasser gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit insgesamt 100 ml Toluol extrahiert. Danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Magnesiumsulfats wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Öpumpenvakuum getrocknet. Das gewünschte Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl)-1-inden) (2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) wird in einer Ausbeute von 22.0 g (70%) isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.48-7.13 (m, 14H, arom-H), 6.91, 6.72 (je s, je 1H, Olefin-H-Inden), 3.52, 3.47 (je s, je 2H, CH<sub>2</sub>-H), 2.81 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-H), 2.65 (m, 1H, CH-Isopropyl), 1.37 (je s, je 9H, tert.-Butyl), 1.28 (d, 6H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>), 0.96 (t, 3H, CH<sub>3</sub>-H), 0.1, -0.3 (je d, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>).

Beispiel 17: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(1-naphtyl)-inden) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden)

16.8 g (57.7 mmol) 2-Isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden werden in 140 ml Toluol und 5 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 21.5 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) zügig versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf 80 °C erwärmt und



## 65

- 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und tropft diese Reaktionslösung zu einer Lösung aus 20.1 g (57.7 mmol) 2-Methyl-4-(1-naphtyl)-1-inden-dimethylchlorsilan in 240 ml Toluol innerhalb von 1 Stunde zu. Anschließend wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es werden 60 ml Wasser hinzugegeben und die sich bildenden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 800 ml Wasser gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit insgesamt 80 ml Toluol extrahiert. Danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Magnesiumsulfats wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das gewünschte Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(1-naphtyl)-inden)(2-isopropyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-inden) wird in einer Ausbeute von 22.6 g (65%) isoliert.
- 1H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.6-7.1 (m, 16H, arom-H), 6.7, 6.5 (je d, je 1H, H-Inden), 3.2, 3.1 (je s, je 2H, CH<sub>2</sub>-H), 2.45 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 9H, tert. Butyl), 1.25 (d, 6H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>), 0.10, -0.20 (je d, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>).
- Beispiel 18: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 36.6 g (mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) in 366 ml Diethylether vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 44.9 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und 14.0 g (mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 2 Stunden bei dieser Temperatur nach. Danach wird der anfallende orange Niederschlag über einer G3-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 50 ml THF und einmal mit 70 ml Pentan nachgewaschen. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 23.5 g (50%).
- 1H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Pseudo-rac: 7.7-6.9 (m, 14 H, arom-H), 3.26 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (s, 18H, tert. Butyl), 1.33, 1.32 (je s, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.08, 1.03 (je d, je 3H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>). Pseudo-meso: 7.7-6.7 (m, 14 H, arom-H), 3.18 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 18H, tert. Butyl), 1.47, 1.25 (je s, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.20 (m, 6H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>).



## 66

Beispiel 19: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 5 18.1 g (29 mmol) Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) in 181 ml Diethylether vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 21.7 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend
- 10 Bend wird auf 0 °C abgekühlt und 6.8 g (29 mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 2 Stunden bei dieser Temperatur nach. Danach wird der anfallende orange Niederschlag über einer G3-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 50 ml THF und einmal mit 70 ml Pentan
- 15 nachgewaschen. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 13.6 g (60%).
- 1H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Pseudo-rac: 7.6-6.8 (m, 14 H, arom- H), 3.15 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.7, 2.5 (je m, je 1H, CH<sub>2</sub>), 1.38, 20 1.35 (je s, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.32 (, 18H, tert.Butyl), 1.10, 1.05 (je d, je 3H, CH<sub>3</sub>-Isopropyl), 0.85 (t, 3H, CH<sub>3</sub>). Pseudo-meso: 7.7-6.7 (m, 14 H, arom- H), 3.25 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.6, 2.4 (je m, je 1H, CH<sub>2</sub>), 1.50, 1.21 (je s, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.33 (, 18H, tert.Butyl), 1.20 (m, 6H, CH<sub>3</sub>-Isopropyl), 1.05 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

25

Beispiel 20: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 30 16.0 g (29 mmol) Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl)-1-inden)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) in 190 ml Diethylether vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 21.7 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird
- 35 auf 0 °C abgekühlt und 6.8 g (29 mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 4 Stunden bei dieser Temperatur nach. Danach wird der anfallende orange Niederschlag über einer G4-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 60 ml THF und einmal mit 100 ml Pentan nachgewa-
- 40 schen. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 11.4 g (55%).
- 1H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Pseudo-rac: 7.8-7.0 (m, 15 H, arom- H), 3.24 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.22 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (s, 9H, tert.Butyl), 1.32, 1.30 (je s, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.10, 1.05 (je d, 45 je 3H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>). Pseudo-meso: 7.8-6.9 (m, 15 H, arom- H), 3.21 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 18H,



## 67

tert. Butyl), 1.49, 1.27 (je s, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.17 (m, 6H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>).

Beispiel 21: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl)-1-indenyl(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 17.1 g (31 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl)-1-indenyl(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl) in 200 ml Diethylether vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 23.2 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und 7.3 g (31 mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 3 Stunden bei dieser Temperatur nach. Danach wird der anfallende orange Niederschlag über einer G4-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 60 ml THF und einmal mit 100 ml Pentan nachgewaschen. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 10.4 g (50%).
- <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Pseudo-rac: 7.8-7.1 (m, 15 H, arom-H), 3.24 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (s, 9H, tert. Butyl), 1.32, 1.30 (je s, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.11, 1.06 (je d, je 3H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>). Pseudo-meso: 7.8-7.0 (m, 15 H, arom-H), 3.22 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 18H, tert. Butyl), 1.49, 1.27 (je s, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.18 (m, 6H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>).

Beispiel 22: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert. butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl 4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 10.8 g (20 mmol) Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl-1-indenyl)(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl) in 120 ml Toluol und 5 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 15.0 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur 4 Stunden gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und 4.7 g (20 mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 5 Stunden bei dieser Temperatur nach. Danach wird der anfallende orange Niederschlag über einer G3-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 50 ml THF nachgewaschen. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 6.3 g (45%).
- <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Pseudo-rac: 7.5-6.8 (m, 15 H, arom-H), 3.19 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.5, 2.3 (je m, je 1H, CH<sub>2</sub>), 1.33, 1.31 (je s, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 9 H, tert. Butyl), 1.10, 1.07 (je d, je 3H, CH<sub>3</sub>-Isopropyl), 0.87 (t, 3H, CH<sub>3</sub>). Pseudo-meso:



## 68

7.7-6.7 (m, 14 H, arom- H), 3.27 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.6, 2.3 (je m, je 1H, CH<sub>2</sub>), 1.35 (je s, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 18H, tert.Butyl), 1.25 (m, 6H, CH<sub>3</sub>-Isopropyl), 0.93 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

5 Beispiel 23: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-methyl-thiapentenyl)(2-isopropyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid

16.5 g (35 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-thiapenten)(2-isopropyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)inden) in 150 ml Diethylether vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 26.2 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und 8.2 g (35 mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 5 Stunden bei dieser Temperatur nach. Danach wird der anfallende Niederschlag über einer G3-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 60 ml THF und einmal mit 80 ml Pentan nachgewaschen. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 8.8 g (40%).

1H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Pseudo-rac: 7.7-6.8 (m, 10 H, arom- H), 6.6-6.5 (m, 1H, H-thionpentalen), 3.23 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.1 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.4 (s, 9H, tert.Butyl), 1.5, 1.3 (je s, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.10, 1.05 (je d, je 3H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>). Pseudo-meso: 7.7-6.8 (m, 10 H, arom- H), 6.4-6.2 (m, 1H, H-thiopentalen), 3.35 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.3 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 9H, tert.Butyl), 1.2 (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.15 (m, 6H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>).

30 Beispiel 24: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-methyl-4,5 benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

7.9 g (15 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-4,5 benzo-inden)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) in 90 ml Diethylether vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 11.2 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und 3.53 g (15 mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 4 Stunden bei dieser Temperatur nach. Danach wird der anfallende Niederschlag über einer G4-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 60 ml THF nachgewaschen. Der Komplex wird aus einem Toluol Pentan-Gemisch umkristallisiert. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 3.1 g (30%).



## 69

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Pseudo-rac: 8.0-6.9 (m, 12 H, arom- H), 3.15 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 9H, tert. Butyl), 1.36, 1.35 (je s, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.09, 1.07 (je d, je 3H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>). Pseudo-meso: 8.0-6.9 (m, 12 H, arom- H), ),  
5 3.39 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub> fällt mit der rac-Form zusammen), 1.35 (s, 9H, tert. Butyl, fällt mit der rac-Form zusammen), 1.37 (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.24 (m, 6H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>).

Beispiel 25: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-methyl-4- (4'  
10 tert. butyl-phenyl)-indenyl) (2-isopropyl 4-(1-naphtyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

11.4 g (19 mmol) Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(1-naphtyl)-1-inden) (2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) in 150  
15 ml Toluol und 15 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 14.3 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und 4.4 g (19 mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 2 Stunden bei dieser Temperatur nach.  
20 Danach wird der anfallende Niederschlag über einer G4-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 50 ml THF nachgewaschen. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 5.9 g (41%).  
25 <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Pseudo-rac: 7.8-6.95 (m, 17 H, arom- H), 3.21 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33, 1.31 (je s, je 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 9 H, tert. Butyl), 1.09, 1.07 (je d, je 3H, CH<sub>3</sub>-Isopropyl). Pseudo-meso: 7.9-7.07 (m, 17 H, arom- H), 3.37 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (je s, je 3H,  
30 Si-CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 18H, tert. Butyl, fällt mit der rac-Form zusammen), 1.25 (m, 6H, CH<sub>3</sub>-Isopropyl).

Beispiel 26: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4- (4'  
tert. butyl-phenyl)-indenyl) (2-methyl 4-(1-naphtyl)-indenyl) zirko-  
35 niumdichlorid

15.0 g (25 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(1-naphtyl)-1-inden) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) in 170 ml Toluol und 20 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 17.9 ml  
40 Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und 5.9 g (25 mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 2 Stunden bei dieser Temperatur nach. Danach  
45 wird der anfallende Niederschlag über einer G4-Fritte abgetrennt



## 70

und zweimal mit je 50 ml THF und 70 ml Pentan nachgewaschen. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 6.8 g (41%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Pseudo-rac: 7.8-6.95 (m, 17 H, arom- H),  
 5 3.22 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33, 1.31 (je s,  
 je 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 9 H, tert.Butyl), 1.08, 1.06 (je d, je  
 3H, CH<sub>3</sub>-Isopropyl). Pseudo-meso: 7.9-7.05 (m, 17 H, arom- H), 3.35  
 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (je s, je 3H,  
 Si-CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 18H, tert.Butyl, fällt mit der rac-Form zusam-  
 10 men), 1.22 (m, 6H, CH<sub>3</sub>-Isopropyl).

## II Katalysatorherstellung und Polymerisation

Es bedeuten

- 15 PP = Polypropylen  
 MC = Metallocen  
 Kat = geträgertes Katalysatorsystem  
 h = Stunde  
 Ndm<sup>3</sup> = Normliter  
 20 UpM = Umdrehungen pro Minute  
 VZ = Viskositätszahl in cm<sup>3</sup>/g  
 M<sub>w</sub> = Molmassengewichtsmittel in g/mol  
 M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = Molmassenverteilung, ermittelt durch  
 Gelpermeationschromatographie  
 25 SD = Schüttdichte in g/dm<sup>3</sup> und  
 Smp. = Schmelzpunkt in °C, ermittelt gemäß ISO 3146 durch Dif-  
 ferential  
 Scanning Calorimetry (DSC) bei einer Aufheiz- und  
 Abkühlrate von 10 °C / min.  
 30 TT = TriadenTaktizität in Prozent ermittelt durch  
<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie  
 RI= Regiofehler in %; ermittelt gem. ISO 3146 durch  
<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

## 35 NMR-Messungen:

Zwischen 110 und 135 mg der Proben wurden in 10 mm-NMR-Röhrchen eingewogen und in einem Lösemittelgemisch aus Dideuterotetrachlo-  
 rethan (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) und Hexachlorbutadien (C<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>) bei erhöhter Tempe-  
 40 ratur gelöst. Die Lösungen wurden NMR-spektroskopisch bei 353 K  
 (Geräteeinstellung) an einem DMX 500-NMR-Spektrometer der Firma  
 Bruker gemäß SOP 1030-038 (GLP) rotierend unter folgenden Bedin-  
 gungen vermessen:

- 45 • Senderfrequenz (BF1) 125,7577 MHz  
 • Pulswinkel (P1) 30°  
 • Spektrale Weite (SW) 250 ppm



71

- Aquisitionszeit (AQ) 2,08 sec
- Wartezeit (D1) 1,92 sec
- Anzahl der Datenpunkte (TD) 131072
- Anzahl der Pulse (NS) > 8000

5

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messung erfolgte unter breitbandiger Entkopplung der Protonen.

Vor der Fouriertransformation der FIDs wurde eine exponentiale  
 10 Multiplikation mit einem Linebroadening-Faktor  $\text{LB} = 1 \text{ Hz}$  durchge-  
 führt. Nach der Fouriertransformation wurde eine lineare Basisli-  
 nienkorrektur im Bereich der relevanten Signale im Bereich von  
 ca. 10 bis 60 ppm durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen  
 wurden auf das Signal des Dideuterotetrachlorethans bei 73.81 ppm  
 15 kalibriert.

Bei der Integration der Propylen-Homopolymere wurden folgende  
 Konventionen verwendet: Integrationsbereich für Signale der mm-  
 Triade: 22.55 ppm bis 20.85 ppm; mr-Triade: 20.85 ppm bis 20.0  
 20 ppm; rr-Triade: 20.0 bis 19.15 ppm; 2,1-Insertion: 17.35 ppm bis  
 16.75 ppm; 1,3-Insertion: Summe der Integrale von 37 ppm bis 36.5  
 ppm und von 30.7 bis 30.2 ppm. Es ist bekannt, dass eine einzelne  
 2,1-Insertion zwei Signale im Integrationsbereich erzeugt, wäh-  
 rend die regioregulären Insertionen nur ein Signal erzeugen. Zur  
 25 Umrechnung der gegebenen Verhältnisse der mr-Triaden zu den  
 2,1-Insertionen in molare Verhältnisse müssen die Werte der  
 2,1-Insertionen durch zwei dividiert werden. Bei der verwendeten  
 Konvention sind dagegen die gegebenen Verhältnisse der Signale  
 der 2,1-Insertionen zu den 1,3-Insertionen identisch mit den mo-  
 30 laren Verhältnissen.

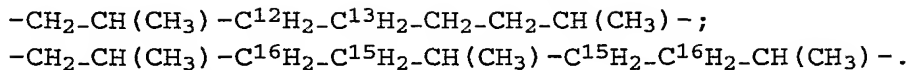
Weiterhin ist bekannt, dass sowohl 2,1- wie auch 1,3-Insertionen  
 je ein weiteres Signal erzeugen, das im Integrationsbereich der  
 mr-Triade liegt. Da die Signale im Integrationsbereich der mr-  
 35 Triaden teilweise nicht basisliniengetrennt detektiert werden  
 können, ist eine direkte Angabe der molaren Verhältnisse nicht  
 möglich. Zur Berechnung der molaren Verhältnisse der mm-Triaden  
 zu den mr-Triaden müssen zunächst die Signalintensitäten der re-  
 gioirregulären Insertionen von den gegebenen Intensitäten der mr-  
 40 Triaden abgezogen werden.

Nummerierung der Kohlenstoffatome in der Auswertung der Spektren  
 der Propylen-Ethylen-Copolymeren:

- $\text{C}^1\text{H}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ ;
- 45 - $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-C}^5\text{H}_2\text{-C}^7\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ ;
- $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-C}^5\text{H}_2\text{-C}^6\text{H}_2\text{-C}^9\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ ;
- $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-C}^5\text{H}_2\text{-C}^6\text{H}_2\text{-C}^9\text{H}_2\text{-(C}^{10}\text{H}_2\text{-CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ ;



## 72



Zu beiden Seiten der abgebildeten Sequenzen schließen sich jeweils  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  an. Die Zuordnung der Signale zu den nummerierten Kohlenstoffatomen ist den Fachleuten geläufig.

## Gekoppelte GPC-IR-Messungen

Die GPC wurde auf einer Waters 150C HT-GPC-Anlage vermessen. Die Ergebnisse wurden mit Polystyrol kalibriert. Zur Kopplung diente ein Interface Modell 300 der Firma Lab Connections, Marlborough, MA (USA). Hierbei wird in einer Vakuumkammer der Eluent durch ein Ultraschallsignal zerstäubt und durch Erwärmung und Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Polymer wird auf einer rotierenden Germaniumscheibe kontinuierlich aufgefangen. Anschließend wird diese Scheibe mittels eines Optikmoduls in einem FTIR-Spektrometer Impact 400D der Firma Nicolet abgescannt.

Bedingungen: GPC: Eluent: Trichlorbenzol, Flussrate: 1,1 ml / min, Injektvolumen: 150 µl, Temperatur: 150 °C. Interface: Düsentemperatur: 110 °C, Flussrate: 1,1 ml / min, Ge-Scheibenheizung: 165 °C, Transferleitung: 145 °C, Drehgeschwindigkeit 10 °/ min. FTIR: Kontinuierliche Spektrenaufnahme bei 10 °/ min mit Omnic-Seriensoftware: 270 Spektren in 30 Minuten (alle 8 Sek. ein Spektrum) mit je 16 Scans, Detektor: DTGS.

Zur Auswertung wurde eine von Dekmezian etablierte Methode herangezogen, wie sie beispielsweise in der Applikationsnote Nr. 16 der Fa. LabConnections veröffentlicht ist. Hierbei werden die C-H-Valenzschwingungen ins Verhältnis zum Ethylengehalt gesetzt. Den Fachleuten ist geläufig, dass die Konstanten in diesem Verhältnis von den durchgeführten Messbedingungen abhängen. Sie wurden bestimmt mittels Blendmischung aus linearem Polyethylen (PE) und isotaktischem Polypropylen. Hierzu wurden analoge Versuchsbedingungen gewählt (gleiche GPC, gleiche Kopplung, gleiche Spektrenaufnahme), allerdings wurden die GPC-Säulen nicht mitbenutzt, sondern direkt vom Injektor auf die Ge-Platte versprüht, damit keine Entmischung auftritt. Aus dieser Kalibrierung resultiert die folgende Formel:

mol% PE =  $39,7 \cdot \ln[A(2922 \text{ cm}^{-1}) + A(2850 \text{ cm}^{-1}) / A(2953 \text{ cm}^{-1})] - 9,2$   
In dieser Formel bezeichnen A die Peakhöhen der Signale bei den in Klammern angegebenen Wellenzahlen.



## Bestimmung etherlöslicher Anteile

Etwa 5 g Polymer werden 4 h unter Rückfluss mit 280 ml peroxid-freiem Diethylether (stabilisiert mit 0,1 % Irganox 1010, 1 g Stabilisator / 1 Ether) in einem 1 l-Rundkolben extrahiert. Der ungelöste Anteil wird abgetrennt, die Lösung wird auf ca. 50 ml eingeeengt. Der gelöste Anteil durch Zugabe eines großen Überschusses ausgefällt, durch Rühren mit einem Magnetrührer aggregiert und durch Filtrieren über einen Glasfildertiegel D1 (Durchmesser: 30 mm) isoliert.

## Beispiel 27:

## Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

70 mg (0.091 mmol) rac-Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(para-tert-butyl-phenyl)-indenyl) (2-isopropyl-4-(para-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid (Beispiel 18) wurden bei Raumtemperatur in 4,3 cm<sup>3</sup> (20 mmol Al) 30 %iger toluolischer Methylaluminonoxan-Lösung (Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA) gelöst. Die Lösung wurde mit 3,7 cm<sup>3</sup> Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei 25 °C 1h gerührt. Diese Lösung wurde portionsweise unter Rühren zu 4g SiO<sub>2</sub> (Typ MS 948, W.R. Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland, USA, Porenvolumen 1,6ml/g, calciniert bei 600°C) gegeben und der Ansatz nach beendeter Zugabe 10 min nachgerührt. Das Verhältnis Volumen der Lösung zum Gesamtporenvolumen des Trägermaterials betrug 1,25. Anschließend wurde der Ansatz innerhalb von 4 h bei 40 °C und 10<sup>-3</sup> mbar getrocknet. Es wurden 5,5 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.13 Gew% Zr und 9,5 Gew% Al enthielt.

30

## Polymerisation:

Ein trockener 16 dm<sup>3</sup> -Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propen gefüllt. Als Scavenger wurden 8 cm<sup>3</sup> 20 %iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 15 min bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 2 g des geträgerten Metallocen-Katalysators in 20 cm<sup>3</sup> Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 70°C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 1 h bei 70°C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 2,7 kg Polypropylen-Pulver.

45 Die Katalysatoraktivität betrug 123 kg PP / (g MC x h) oder 1,4 kg PP / (g Kat x h)



## 74

Das dargestellte isotaktische Polypropylen wies die folgenden Eigenschaften auf: Smp. 157 °C ;  $M_w = 4,5 \times 10^5 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 2,6$ ,  $VZ = 430 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $SD = 460 \text{ g/dm}^3$ ,  $TT = >99 \%$ ,  $RI = 0,32 \%$ .

## 5 Beispiele 28 bis 34

Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

Das Vorgehen von Beispiel 27 wurde mit weiteren Metallocenen wiederholt.

10

Die Ergebnisse sind in der folgender Tabelle zusammengefaßt.

15	Bsp. Nr.	Metalloccn		Einwaage	Ge-	Gehalt
				Metall- ocen [mg]	halt Zr [Gew]	Al [Gew%]
20	28	Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid	B19	71,3	0,16	9,5
	25	29 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl) (2-isopropyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid	B20	64,8	0,15	9,5
30	30	Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl)-1-indenyl) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl) zirkoniumdichlorid	B21	64,8	0,14	9,5
35	Bsp. Nr.	Metalloccn		Einwaage	Ge-	Gehalt
40				Metall- ocen [mg]	halt Zr [Gew]	Al [Gew%]
45	31	Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl) (2-isopropyl-4-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid	B22	66,1	0,14	9,5



## 75

	Bsp. Nr.	Metallocen		Einwaage Metall- ocen [mg]	Ge- halt Zr [Gew]	Gehalt Al [Gew%]
5	32	Dimethylsilandiyl (2-isopro- pyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-in- denyl) (2-methyl-4,5-benzo-inde- nyl) zirkoniumdichlorid	B24	62,5	0,13	9,5
10	33	Dimethylsilandiyl (2-methyl-4- (4' tert.butyl-phenyl)-indenyl) (2-isopropyl-4-(1-naphtyl)- indenyl) zirkoniumdichlorid	B25	69,4	0,16	9,5
15	34	Darstellung von Dimethylsilan- diyl (2-isopropyl-4-(4' tert.bu- tyl-phenyl)-indenyl) (2-methyl 4-(1-naphtyl)-indenyl) zirkoni- umdichlorid	B26	69,3	0,13	9,5
20						

Polymerisation:

25 Das Vorgehen von Beispiel 27 wurde mit weiteren Katalysatoren wiederholt.

Die Ergebnisse sind in folgenden Tabelle aufgelistet.

30	Bsp.	Metall-	Ausbeute PP	Aktivität [kg	Smp	Mw	Mw/Mn	SD
	Nr.	ocen-Nr.	[kg]	PP/g Kat*h]				
	28	B19	2,1	1,1	157	515000	3,1	450
	29	B20	2,3	1,2	156	433000	2,8	430
35	30	B21	2,6	1,3	156	365000	2,7	420
	31	B22	2,4	1,2	156	467000	2,6	440
	32	B24	2,1	1,1	156	376000	2,3	450
	33	B25	2,6	1,3	157	569000	2,5	455
	34	B26	2,4	1,2	158	589000	2,3	435

40 Beispiel 35

Die Polymerisation erfolgte analog zu Beispiel 27, es wurden jedoch zusätzlich 5 Ndm<sup>3</sup> Wasserstoff in der Polymerisation eingesetzt. Es resultierten 3,2 kg Polypropylen-Pulver.

45 Die Katalysatoraktivität betrug 146 kg PP / (g MC x h) oder 1,6 kg PP / (g Kat x h).



## 76

Das dargestellte isotaktische Polypropylen wies die folgenden Eigenschaften auf: Smp. 159 °C ;  $M_w = 2,5 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 3,0$ ,  $VZ = 270$  cm<sup>3</sup>/g,  $SD = 450$  g/dm<sup>3</sup>,  $TT > 99$  %,  $RI = 0,3$  %.

5 Beispiele 36 bis 40a (Vergleichsbeispiele) 1:

Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

Die Darstellung erfolgte analog Beispielen 27 bis 34. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

	Bsp. Nr.	Metallocen	Einwaage	Gehalt Zr	Gehalt Al
15			[mg]	[Gew%]	[Gew%]
	36	Dimethylsilandiyl- bis(2-methyl-4-(4' tert. butyl-phenyl)-inde- nyl)zirkoniumdichlorid	67,4	0,16	9,5
20	37	Dimethylsilandiyl(2-me- thyl-4-phenyl)-indenyl) (2-isopropyl-4-phenyl-in- denyl)zirkoniumdichlorid	59,7	0,14	9,5
25	38	Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-(1-naph- thyl)-indenyl)(2-isopro- pyl-4-phenyl-indenyl)zir- koniumdichlorid	64,1	0,16	9,5
30	39	Dimethylsilandiyl(2-me- thyl-4-phenyl)-inde- nyl)(2-methyl-4,5-benzo- indenyl)zirkoniumdichlo- rid	54,9	0,16	9,5
35					

40

45



77

Bsp. Nr.	Metallocen	Einwaage	Gehalt Zr	Gehalt Al
		[mg]	[Gew%]	[Gew%]
5 40	Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkonumdichlorid	64,1	0,16	9,5
10 40a	Dimethylsilandiyl bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl) zirkonumdichlorid	67,8	0,15	9,4

## 15 Polymerisation:

Die Polymerisationen wurden analog zu den Beispielen 27 bis 34 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

20

Bsp.	Metallocen	Auswaage PP [kg]	Aktivität [kg/(gxh)]	Smp	Mw	Mw/ Mn	SD
1							
25 36	Dimethylsilandiyl- bis(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl) zirkonumdichlorid	3,2	1,6	154	900000	2,6	460
30 37	Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-phenyl)-indenyl (2-isopropyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid	1,1	0,6	152	322000	3,1	450

40

45



## 78

	Bsp. 1	Metallocen	Aus- waage PP [kg]	Aktivität [kg/ (gxh) ]	Smp	Mw	Mw/ Mn	SD
5	38	Dimethylsilandiyl (2-me- thyl-4-(1-naph- thyl)-inde- nyl) (2-isopro- pyl-4-phenyl-inde- nyl) zirkoniumdich- lorid	1,3	0,7	153	390000	2,9	435
10								
15	39	Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-phe- nyl)- indenyl) (2-methyl- 4,5-benzo-inde- nyl) zirkoniumdich- lorid	1,6	0,8	149	340000	2,5	450
20								
25	40	Dimethylsilandiyl (2-me- thyl-4-(1-naph- thyl)-indenyl) (2- methyl-4-phenyl- indenyl) zirkonium- dichlorid	1,7	0,9	150	360000	2,6	460
30								

35

40

45



Tabelle

Bsp. Nr.1	Metalloccen aus Beispiel Nr.:	Monomer	Auswaage PP [kg]	Aktivität [kg PP/(g Kat *h)]	Smp	Mw	Mw/Mn	C <sub>2</sub> -Ge- halt [Gew%]
41	B18	12 l Propen / 150 g Ethen	2,42	3,5	141	522000	2,3	6,1
42	B19	12 l Propen / 150 g Ethen	2,5	3,6	142	688000	3,1	6,5
43	B20	12 l Propen / 150 g Ethen	2,6	3,7	140	578000	2,8	5,8
44	B21	12 l Propen / 150 g Ethen	2,4	3,4	141	555000	2,7	5,9
45	B22	12 l Propen / 150 g Ethen	2,1	3,0	142	589000	2,6	6
46	B24	12 l Propen / 150 g Ethen	2,6	3,7	141	569000	2,3	5,8
47	B25	12 l Propen / 150 g Ethen	2,7	3,9	142	621000	2,5	6,3
48	B26	12 l Propen / 150 g Ethen	2,6	3,7	142	643000	2,3	6,7
49	B18	12 l Propen / 450 g Ethen	2,52	3,6	115	592000	2,5	18,1
50	B19	12 l Propen / 450 g Ethen	2,62	3,7	116	699000	3,1	18,5
51	B20	12 l Propen / 450 g Ethen	2,74	3,9	114	589000	2,5	16
52	B21	12 l Propen / 450 g Ethen	2,54	3,6	113	576000	2,8	17,1
53	B22	12 l Propen / 450 g Ethen	2,5	3,6	115	599000	2,5	16,5
54	B24	12 l Propen / 450 g Ethen	2,65	3,8	113	589000	2,4	18,2
55	B25	12 l Propen / 450 g Ethen	2,8	4,0	117	643000	2,7	19,9
56	B26	12 l Propen / 450 g Ethen	2,76	3,9	118	651000	2,6	19,8



## Beispiele 41 bis 56

5 Ein trockener 24 dm<sup>3</sup> -Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen, 150 g Ethylen (Beispiele 41 bis 48) bzw. 450 g Ethylen (Beispiele 49 bis 56) und 22 cm<sup>3</sup> einer hexanischen Triisobutylaluminiumlösung (8 mmol Al, 2 cm<sup>3</sup> Triisobutylaluminium verdünnt mit 20 cm<sup>3</sup> Hexan) befüllt und die Reaktorrührung  
10 auf 250 UpM eingestellt. 0,7 g des in den Beispielen 27 bis 34 hergestellten Trägerkatalysators wurden in 25 cm<sup>3</sup> eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100 bis 120 °C suspendiert und die Suspension in den Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde auf die Polymerisationstemperatur von 70 °C aufgeheizt (7,5  
15 °C/min) und 1 h bei dieser Polymerisationstemperatur durch Kühlung des Reaktormantels gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch schnelles Abgasen der überschüssigen Monomeren. Das Polymer wurde im Vakuum getrocknet. Polymerausbeute, Katalysatoraktivität und Produktdaten sind folgender Tabelle zu entnehmen.

20

## Beispiele 57 bis 68 (Vergleichsbeispiele)

Es wurde verfahren wie in den Beispielen 41 bis 56. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle aufgeführt. Die Molmasse  $M_w$  sinkt  
25 bei Verwendung des nicht erfindungs-gemäßen Katalysatorsystems deutlich unter den Wert der Homopolymerisation aus den Beispielen 36 bis 40.

30

35

40

45



Tabelle

Bsp. Nr.	Metalloccen aus Beispiel Nr.:	Monomer	Auswaage PP [kg]	Aktivität [kg PP/(g Kat *h)]	Smp	Mw	Mw/Mn	C <sub>2</sub> -Ge- halt [Gew%]
57	36	12 l Propen / 150 g Ethen	2,24	3,2	140	815000	2,2	3
58	36	12 l Propen / 450 g Ethen	2,38	3,4	109	586000	2,4	10,6
59	40a	12 l Propen / 150 g Ethen	1,19	1,7	133	509000	2,3	3
60	40a	12 l Propen / 450 g Ethen	1,26	1,8	106	464400	2,8	10,5
61	37	12 l Propen / 450 g Ethen	1,8	2,6	108	149000	2,4	11
62	37	12 l Propen / 150 g Ethen	1,6	2,3	138	210000	2,2	3,5
63	38	12 l Propen / 450 g Ethen	1,9	2,7	107	256000	2,4	10,9
64	38	12 l Propen / 150 g Ethen	1,6	2,3	141	305000	2,2	3,1
65	39	12 l Propen / 450 g Ethen	1,7	2,4	108	215000	2,4	10,2
66	39	12 l Propen / 150 g Ethen	1,5	2,1	140	280000	2,2	3,2
67	40	12 l Propen / 450 g Ethen	1,8	2,6	109	223000	2,4	11,1
68	40	12 l Propen / 150 g Ethen	1,6	2,3	138	289000	2,2	3,1



Beispiele 69 bis 76: Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

- 5 Zu einer Suspension von 2 g SiO<sub>2</sub> (siehe Beispiel 27) in 30 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,5 ml N,N-Dimethylanilin zugegeben. Es wird auf 0 °C gekühlt und über einen Tropftrichter 40 ml einer klaren, hellgelben Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenylboroxy)methylalan in 95 ml Toluol zugetropft.
- 10 Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 3,96 g eines hell lila gefärbten Trägermaterials.
- 15 0,06 mmol Metalloccen in 35 ml Toluol werden 10 Minuten mit 0,08 ml TMA (2 M in Toluol, 0,16 mmol) gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 1,6 g des oben hergestellten geträgerten Cokatalysators dazu gegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde ge-
- 20 rührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbenes, freifließendes Pulver.

	Bsp. Nr.	Metalloccen aus Beispiel Nr.:	Einwaage Metalloccen [mg]
25	69	B18	46,1
	70	B19	47,0
	71	B20	42,7
	72	B21	42,7
	73	B22	43,6
30	74	B24	41,2
	75	B25	45,8
	76	B26	45,7

Polymerisation:

- 35 Die Polymerisation wurde analog zu Beispiel 27 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle aufgeführt.

40

45



Tabelle

Bsp. Nr.	Metalloen aus Beispiel Nr.:	Berechnete Einwaage Kat	Auswaage PP [kg]	Aktivität [kg PP/(g Kat *h)]	Smp	Mw	Mw/Mn	SD
69	B18	0,80	2,5	3,1	158	450000	2,3	410
70	B19	0,80	2,1	2,6	158	515000	2,7	450
71	B20	0,80	2	2,5	158	433000	2,8	430
72	B21	0,80	2,2	2,8	157	365000	2,6	440
73	B22	0,80	2,4	3,0	156	467000	2,4	420
74	B24	0,80	2,5	3,1	157	376000	2,3	430
75	B25	0,80	2,3	2,9	158	569000	2,3	450
76	B26	0,80	2,2	2,8	159	589000	2,5	450



## Beispiel 77

Die Polymerisation erfolgte analog zu Beispiel 69, es wurden jedoch nur 0,4 g Kat eingesetzt und zusätzlich 5 Ndm<sup>3</sup> Wasserstoff in der Polymerisation eingesetzt. Es resultierten 3,2 kg Polypropylen-Pulver.

Die Katalysatoraktivität betrug 8 kg PP / (g Kat x h).

10

Das dargestellte isotaktische Polypropylen wies die folgenden Eigenschaften auf: Smp. 160 °C ;  $M_w = 250000$  g/mol,  $M_w/M_n = 2,6$  SD = 420 g/dm<sup>3</sup>

## 15 Beispiel 78

Ein trockener 24 dm<sup>3</sup> -Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 0,5 bar Wasserstoff beaufschlagt. Anschließend wurde der Reaktor mit 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen und 22 cm<sup>3</sup> einer hexanischen Triisobutylaluminiumlösung (8 mmol Al, 2 cm<sup>3</sup> Triisobutylaluminium verdünnt mit 20 cm<sup>3</sup> Hexan) befüllt und die Reaktorrührung auf 250 UpM eingestellt. 0,7 g des in Beispiel 27 hergestellten Trägerkatalysators wurden in 25 cm<sup>3</sup> eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100 bis 120 °C suspendiert und die Suspension in den Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde auf die Polymerisationstemperatur von 70 °C aufgeheizt (7,5 °C/min) und 1 h bei dieser Polymerisationstemperatur durch Kühlung des Reaktormantels gehalten.

Anschließend wurde der Reaktor auf 10 bar entspannt und mit 20 bar Ethylen beaufschlagt. Der Ansatz wurde bei einer Temperatur von 60 °C 2 h weiterpolymerisiert und dann durch rasches Abgasen der überschüssigen Monomeren gestoppt. Es wurde ein Blockcopolymer mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

35

Homopolymermatrix (iPP aus Fraktionierung): Smp. = 159 °C ;  $M_w = 2,6 \times 10^5$  g/mol ;  $M_w/M_n = 2,5$ , VZ = 240 cm<sup>3</sup>/g. Kautschuk (Ethylen-Propylen-Copolymer):  $T_g = -47$  °C ; 56 Gew% C<sub>2</sub> ; VZ = 680 cm<sup>3</sup>/g ;  $M_w = 6,9 \times 10^5$  g/mol ;  $M_w/M_n = 3,0$ .

40

## Beispiel 79 (Vergleichsbeispiel)

Das Beispiel 78 wurde unter Verwendung eines gemäß Beispiel 36 dargestellten Trägerkatalysators wiederholt. Es wurde ein Blockcopolymer mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

45



## 85

Homopolymermatrix (iPP aus Fraktionierung): Smp. = 155 °C ;  $M_w = 2,8 \times 10^5$  g/mol ;  $M_w/M_n = 2,6$ , VZ = 230 cm<sup>3</sup>/g. Kautschuk (Ethylen-Propylen-Copolymer):  $T_g = -49$  °C ; 44 Gew% C<sub>2</sub> ; VZ = 374 cm<sup>3</sup>/g ;  $M_w = 4,03 \times 10^5$  g/mol ;  $M_w/M_n = 3,0$

5

Vergeichsbeispiel 80

Das Beispiel 78 wurde unter Verwendung eines Trägerkatalysators mit Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkon-  
 10 dichlorid als Metallocen wiederholt. Es wurde ein Blockcopolymer mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

Homopolymermatrix (iPP aus Fraktionierung): Smp. = 154 °C ;  $M_w = 1,99 \times 10^5$  g/mol ;  $M_w/M_n = 2,6$  ; VZ = 168 cm<sup>3</sup>/g. Kautschuk (Ethylen-  
 15 Propylen-Copolymer):  $T_g = -50$  °C ; 46 Gew% C<sub>2</sub> ; VZ = 280 cm<sup>3</sup>/g ;  $M_w = 3,54 \times 10^5$  g/mol ;  $M_w/M_n = 2,7$

Beispiel 81

20 Beispiel 78 wurde wiederholt, jedoch wurde der Reaktor nur mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen gefüllt und der Katalysator als Paste zudosiert. Zu diesem Zweck wurden 20 g des in Beispiel 27 hergestellten Katalysators in 100 ml eines Öl (Weissöl Ondina G 33, Fa. Deutsche Shell AG) / Vaseline (Fa. Deutsche Shell AG) -Gemisches (4 / 1) eingerührt. Von der erhaltenen Paste wurde ein Ali-  
 25 quot, das 0,7 g Katalysatorpulver entspricht, in eine Druckschleuse überführt und mit 2 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen in den Reaktor gespült.

30 Es wurde ein Blockcopolymer mit zu Beispiel 78 vergleichbaren Eigenschaften erhalten.

Beispiel 82

35 Beispiel 78 wurde wiederholt, jedoch wurde die erste Polymerisationsstufe bei 65 °C in Gegenwart von 60 g Ethylen durchgeführt. Es wurde ein Blockcopolymer mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

40 Homopolymermatrix (iPP aus Fraktionierung): 158 °C ;  $M_w = 2,5 \times 10^5$  g/mol ;  $M_w/M_n = 2,5$  ; VZ = 260 cm<sup>3</sup>/g. Kautschuk (Ethylen-Propylen-Copolymer):  $T_g = -26$  °C ; 14 Gew% C<sub>2</sub> ; VZ = 576 cm<sup>3</sup>/g ;  $M_w = 6,02 \times 10^5$  g/mol ;  $M_w/M_n = 2,8$ .

45



## 86

Mit den erfindungsgemäßen Metallocenen können auch hochmolekulare Copolymere mit höheren Olefinen als Ethylen hergestellt werden. Einige Beispiele sollen das Prinzip erläutern:

## 5 Beispiel 83

Beispiel 27 wurde wiederholt, jedoch wurde der Reaktor vor der zweiten Polymerisationsstufe auf 18 bar entspannt und dann mit nur 5 bar Ethylen beaufschlagt. Es wurde ein weissbrucharmes  
10 Blockcopolymer mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

Homopolymermatrix (iPP aus Fraktionierung): Smp. = 150 °C;  $M_w = 3,35 \times 10^5$  g/mol;  $M_w/M_n = 2,7$ , VZ = 315 cm<sup>3</sup>/g. Kautschuk (Ethylen-Propylen-Copolymer):  $T_g = -52$  °C; 47 Gew% C<sub>2</sub>; VZ = 295 cm<sup>3</sup>/g ;  $M_w$   
15 =  $3,43 \times 10^5$  g/mol;  $M_w/M_n = 2,8$ .

## Beispiel 84 bis 86

Ein trockener 24 dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit  
20 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen und 22 cm<sup>3</sup> einer hexanischen Triisobutylaluminiumlösung (8 mmol Al, 2 cm<sup>3</sup> Triisobutylaluminium verdünnt mit 20 cm<sup>3</sup> Hexan) befüllt und die Reaktorrührung auf 250 UpM eingestellt. Nach Zugabe eines Drittels der für die Polymerisation insgesamt vorgesehenen Comonomermenge von 9,62 mol wurden 0,7 g  
25 des in Beispiel 27 hergestellten Katalysators, suspendiert in 25 cm<sup>3</sup> eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100 bis 120 °C, in den Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65 °C aufgeheizt (7,5 °C/min) und 1 h bei dieser Polymerisationstemperatur durch Kühlung  
30 des Reaktormantels gehalten. Während dieser Polymerisationszeit wurde kontinuierlich die verbliebenen zwei Drittel des Comonomers in den Reaktor dosiert. Gestoppt wurde die Polymerisation durch schnelles Abgasen der überschüssigen Monomere. Das Polymer wurde im Vakuum getrocknet. Polymerausbeute, Metallocenaktivitäten und  
35 Produktdaten sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

## Beispiel 87 bis 89 (Vergleichsbeispiele)

Die Beispiele 84 bis 86 wurden mit einem aus Dimethylsilandiyl-  
40 bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkondichlorid als Metallocen hergestellten Katalysator wiederholt. Polymerausbeute, Metallocenaktivitäten und Produktdaten sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.



	Bsp.	Comonomer	Ausbeute [kg Copo]	Aktivität [kg/(g×h)]	Smp. [°C]	VZ [cm <sup>3</sup> /g]	Comonomer- Gehalt [Gew%]
5	84	1-Buten	2,40	3,43	132	546	4,8
	85	4-Methyl- 1-penten	1,55	2,21	122	536	3,5
	86	1-Hexen	2,87	4,10	108	606	6,1
10	87	1-Buten	1,16	1,65	n.b.	452	2,4
	88	4-Methyl- 1-penten	0,81	1,15	n.b.	437	2,6
	89	1-Hexen	1,44	2,06	n.b.	490	3,0

Mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch hochmolekulare Terpolymere hergestellt werden. Einige Beispiele sollen das Prinzip erläutern:

#### Beispiel 90 bis 93

Ein trockener 24 dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit 10 l eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100 bis 120 °C gefüllt. Dann wurde der Gasraum durch fünfmaliges Aufdrücken von 2 bar Propylen und Entspannen gespült. Nach Zugabe von 2000 g Propylen, 300 g Ethylen und optional 100 g eines weiteren Monomers (siehe Tabelle 3) wurden 10 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminioxanlösung (entsprechend 15 mmol Al, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung 1200 g/mol) zugegeben. Der Reaktorinhalt wurde auf 60 °C aufgeheizt. 2,1 mg rac-Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(para-tert-butylphenyl)-indenyl) (2-isopropyl-4-(para-tert-butylphenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid wurden in 10 cm<sup>3</sup> der toluolischen Methylaluminioxanlösung (entsprechend 15 mmol Al) gelöst und ebenfalls in den Reaktor gegeben. Während der nun zweistündigen Polymerisationszeit wurden weitere 300 g Ethylen zudosiert. Gestoppt wurde die Polymerisation durch schnelles Abgasen der überschüssigen Monomeren. Das Polymer wurde vom Benzin abgetrennt und im Vakuum bei 100 °C getrocknet. Polymerausbeuten, Metallocenaktivitäten und Produktdaten sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen

#### Beispiel 94 bis 97 (Vergleichsbeispiele)

Die Beispiele 90 bis 93 wurden mit 2,0 mg Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkondichlorid wiederholt. Polymerausbeuten, Metallocenaktivitäten und Produktdaten sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.



	Bsp.	Weiteres Monomer	Aus- beute [kg Copol]	Aktivität [kg/(g×h)]	VZ [cm <sup>3</sup> /g]	C <sub>2</sub> -Ge- halt [Gew%]	Como- nomer- Gehalt [Gew%]
5	90	--	2,01	479	595	52,2	-
	91	1-Buten	1,80	429	426	44,7	4,5
	92	4-Methyl-1-penten	1,02	243	444	48,3	4,0
	93	1-Hexen	1,78	424	463	46,9	4,1
10	94	--	1,54	385	405	45,0	-
	95	1-Buten	1,22	305	349	40,8	3,0
	96	4-Methyl-1-penten	1,34	336	328	44,0	2,3
	97	1-Hexen	1,52	380	400	42,6	3,2

Beispiele 98 bis 102: Impactcopolymerisate durch Gasphasenpoly-  
15 merisation

#### A: Herstellung des Metallocen-Katalysators

3 kg Sylopol 948 werden in einem Prozessfilter vorgelegt, dessen  
20 Filterplatte nach unten zeigt, und mit 15 l Toluol suspendiert.  
7 l einer 30 Gew.%igen MAO-Lösung (Fa. Albemarle) werden unter  
Rühren so zudosiert, dass die Innentemperatur 35 °C nicht über-  
schreitet. Nach 1 h weiterem Rühren bei niedriger Rührerdrehzahl  
wird die Suspension zunächst drucklos und dann mit 3 bar Stick-  
25 stoffdruck abfiltriert. Parallel zur Behandlung des Trägermate-  
rials werden 2,0 l 30 Gew.%igen MAO-Lösung gefüllt, 92,3 g rac-  
Dimethylsilyl(2-methyl-4-(para-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2-iso-  
propyl-4-(para-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichlorid in  
einen Reaktionsbehälter zugegeben, die Lösung 1 h gerührt und  
30 weitere 30 min absitzen zu lassen. Anschließend wird die Lösung  
zu dem vorbehandelten Trägermaterial bei geschlossenem Ablauf zu-  
geleitet. Nach vollendeter Zugabe wird der Ablauf geöffnet und  
das Filtrat ablaufen gelassen. Wenn nichts mehr abläuft, wird der  
Ablauf geschlossen, der Filterkuchen 15 min gerührt und 1 h ruhen  
35 gelassen. Anschließend wird mit 3 bar Stickstoffdruck bei geöff-  
netem Ablauf abgepresst. Zum verbliebenen Feststoff werden 15 l  
Isododekan zugegeben, die Mischung 15 min aufgerührt und abfil-  
triert. Der Waschschrift wird wiederholt, abschließend wird mit  
3 bar Stickstoffdruck trockengepresst. Für die Verwendung in der  
40 Polymerisation wird die Gesamtmenge des Katalysators erneut in  
15 l Isododekan aufsuspendiert.

#### B: Polymerisation

45 Das Verfahren wurde in zwei hintereinander geschalteten Rührauto-  
klaven, ausgestattet mit einem freitragenden Wendelrührer, mit  
einem Nutzvolumen von je 200 l durchgeführt. Beide Reaktoren ent-



hielten ein bewegtes Festbett aus feinteiligem Propylenpolymerisat.

- In den ersten Polymerisationsreaktor wurde das Propylen gasförmig  
 5 eingeleitet und bei einer mittleren Verweilzeit gemäß Tabelle 1 mit Hilfe des Metallocen-Katalysators A (siehe oben) bei einem Druck und Temperaturen gemäß Tabelle 1 polymerisiert. Dabei wurde die Dosierung des beschriebenen Metallocen-Katalysators so bemessen, daß der Übertrag aus dem 1. in den 2. Polymerisationsreaktor  
 10 im Mittel den in Tabelle 1 wiedergegebenen Polymermengen entspricht. Die Dosierung des Metallocen-Katalysators erfolgte mit dem zur Druckregelung zugesetzten Frischpropylen. Ebenfalls in den Reaktor zudosiert wurde Triethylaluminium (in Form einer 1 molaren Heptanlösung, in einer Menge entsprechend Tabelle 1).  
 15 Durch kurzzeitiges Entspannen des Reaktors über ein Tauchrohr wurde sukzessive Polymergries aus dem Reaktor entfernt. Das im ersten Reaktor gebildete Propylenpolymerisat wurde dadurch mit dem Katalysator und zusammen mit nicht umgesetzten Monomeren in den 2. Reaktor eingetragen.  
 20 Dort wurde bei einem Gesamtdruck, einer Temperatur und einer mittleren Verweilzeit entsprechend Tabelle 1 ein Gemisch aus Propylen und Ethylen hinzupolymerisiert. Der Anteil Ethylen betrug die in Tabelle 1 angegebene Vol%-Menge, wobei die Ethylenkonzentration im Reaktionsgas gaschromatographisch ermittelt wurde. Das  
 25 Gewichtsverhältnis zwischen dem im 1. Reaktor gebildeten Propylenpolymerisat (PP(I)) und dem in 2. Reaktor gebildeten Copolymerisat (EPR(II)) ist in Tabelle 1 aufgeführt. Ebenfalls in den 2. Reaktor zudosiert wurde iso-Propanol (in Form einer 0,5 molaren  
 30 Heptanlösung). Die zudosierte iso-Propanol-Menge wurde so bemessen, daß das Gewichtsverhältnis PP(I) : EPR(II) gemäß Tabelle 1 aufrecht erhalten wurde.

Die Analytischen Untersuchungen der Polymerpulver, sowie deren Bestandteile siehe Tabelle 2:

TABELLE 1: Polymerisationsbedingungen

40		Bsp.98	Bsp.99	Bsp.100	Bsp.101	Bsp.102
	Reaktor I					
	Druck [bar]	28	29	29	26	26
	Temperatur [°C]	75	75	75	70	70
45	Triethylaluminium (1molar in Heptan) [ml/h]	60	60	60	90	90
	Verweilzeit [h]	2.25	2.25	2.25	1.5	1.5



		Bsp.98	Bsp.99	Bsp.100	Bsp.101	Bsp.102
	Pulver-MFR [dg/min] (ISO 1133)	11.0	9.8	9.2	10.0	9.8
5	Pulverausstoß [kg/h]	20	20	20	30	30
	Reaktor II					
	Druck [bar]	15	15	15	15	15
	Temperatur [°C]	65	65	65	65	65
	Ethylen [Vol%]	30	41	49	28	33
	Verweilzeit [h]	1.7	1.7	1.7	1.0	1.2
10	Pulverausstoß [kg/h]	24.1	24.2	24.3	39.2	37.7
	Pulver-MFR [dg/min] (ISO 1133)	10.7	8.7	5.5	9.5	10.4
	Gew. - Verhältnis	4.9	4.8	4.7	3.3	3.9
15	PP (I) : EPR (II)					

Tabelle 2:Analytik an den Copolymerpulvern:

		Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.
		98	99	100	101	102
20	Gehalt Homopolymer [Gew.%] (Hergestellt in Reaktor I)	80	79	79	71	76
	Gehalt Copolymer [Gew.%] (Hergest. in Reaktor II)	20	21	21	29	24
25	C2-Gehalt Copolymeranteil [Gew.%] (IR-Bestimmung)	7.5	23.3	40.0	6.5	22.5
	Viskositätszahl (ISO 1628) [cm <sup>3</sup> /g]					
30	Homopolymeranteil	175	164	185	160	162
	Copolymeranteil	152	157	191	168	160
	Glastemperaturen [°C] (DMA-Messung)	- 6	2 / - 42	2 / - 56	- 4	- 5
35	GPC-Messungen					
	Molmasse M <sub>n</sub> [g/mol]	10100	95000	10590	10550	10060
	Molmassenverteilung M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	0	2.1	0	0	0
40		2.1		2.0	2.1	2.0

Ermittlung analytischer Daten an Produktfraktionen:

Auftrennung des hergestellten Polymers mittels Tref-Fraktionierungen (gemäß L. Wild, "Temperature rising elution fractionation", Advanced Polym. Sci. 98, 1 - 47 (1990). Fraktionen wurden bei 40, 80, 90, 100 und 120 °C mit Xylol eluiert und entsprechend dem Homopolymeranteil (hergestellt in Reaktor I) beziehungsweise dem Copolymeranteil (hergestellt in Reaktor II) zugeordnet.



## Granulierung der Polymerpulver:

Die getrockneten Polymerpulver wurden mit einer Standard-Additiv-  
 5 Mischung innig vermischt (Additivierung mit 0.05 Gew.% Irganox  
 1010, 0.05 Gew.% Irgafos 168, 0.1 Gew.% Calciumstearat und 0.2  
 Gew.% Millad 3988). Auf einem Doppelschneckenextruder ZSK 30 der  
 Firma Werner & Pfleiderer wurde bei 250 °C Masstemperatur extru-  
 diert und anschließend in einem Granulator granuliert. Die Her-  
 10 stellung der für die anwendungstechnischen Prüfungen erforderli-  
 chen Prüfkörper und deren Prüfung erfolgte entsprechend den in  
 der Tabelle 3 angegebenen Normvorschriften.

TABELLE 3: Anwendungstechnische Ausprüfung der Granulate

15

	Prüf- methode	Bsp. 98	Bsp. 99	Bsp. 100	Bsp. 101	Bsp. 102
MFR (230°C/2.16 kg) [dg/min]	ISO 1133	12.3	8.7	6.9	11.0	12.6
20 Hexanextrakt [%]	FDA	0.9	0.4	0.2	0.6	0.5
E-Modul [MPa]	ISO 527	1156	1006	1093	1120	1020
Charpy-Schlagzähigkeit (23°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]	ISO 179-2/1 eU	ohne Bruch	ohne Bruch	ohne Bruch	ohne Bruch	ohne Bruch
25 Charpy-Schlagzähigkeit (0°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]	ISO 179-2/1 eU	163	ohne Bruch	ohne Bruch	160	ohne Bruch
30 Charpy-Schlagzähigkeit (- 20°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]	ISO 179-2/1 eU	28	180	130	26	123
Wärmeformbeständigkeit HDT B [°C]	ISO 75-2 Verf. B	81	76	78	80	79
35 Erweichungstemperatur Vicat A [°C]	ISO 306 VST/A50	141	139	140	140	141
DSC Schmelzpunkt [°C]	ISO 3146	156	157	157	156	156
40 Haze [%]	ASTM D 1003	10	20	17	8	9

Beispiele 103 bis 109: Homo- und Randomcopolymerisate des Propy-  
 lens und deren Eigenschaften

45



## Fertigung von Katalysatoren

## Katalysator A1:

- 5 Die Arbeiten werden zunächst in einer Glove-Box unter Argonatmosphäre durchgeführt. 319,3 mg des Komplexes *rac*-Dimethylsilyl(2-methyl-4-(*para*-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2-isopropyl-4-(*para*-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichlorid werden in einer Mischung aus 18,4 ml 30 Gew.%iger MAO-Lösung (Fa. Albemarle) und 22 ml Toluol gelöst. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur ist die Lösung klar und wird zu 20,16 g Kieselgel Sylopol 948 der Firma Grace Davison ( $D_{50} = 50 \mu\text{m}$ ; 8 h bei 300 °C im Stickstoffstrom getrocknet) gegeben. Nach vollständiger Zugabe wird noch 10 min weiter gerührt und die teigige Masse in ein
- 15 Schlenkgefäß (N<sub>2</sub>-Kolben) überführt.

- Außerhalb der Glove-Box werden die flüchtigen Bestandteile in einem auf 40 °C temperierten Ölbad an einer mit einer Ölpumpe ausgestatteten Vakuumlinie entfernt, bis nach etwa 4 Stunden annähernd
- 20 Gewichtskonstanz erreicht ist. Der Restgehalt flüchtiger Bestandteile wird an einem Moisture Analyzer der Fa. Mettler-Toledo bestimmt und liegt bei 2,05 %.

## Vergleichs-Katalysator B:

- 25 Die Katalysatorherstellung des Versuchs § wird wiederholt mit 155,1 mg des Komplexes *rac*-Dimethylsilylbis(2-methyl-4-(*para*-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, 9,3 ml 30 Gew.%ige MAO-Lösung und 10,17 g Kieselgel. Die Restfeuchte beträgt: 2,3 %.

30

## Vergleichs-Katalysator C:

- Im einem Prozessfilter werden 4 kg Kieselgel Sylopol 948 der Firma Grace Davison ( $D_{50} = 50 \mu\text{m}$ ; 8 h bei 300 °C im Stickstoff-
- 35 strom getrocknet) vorgelegt, 18 l Heptan eingefüllt und der Reaktorinhalt auf eine Innentemperatur von 20 °C abgekühlt. Innerhalb von ca. 30 min werden 6 l einer 2 molaren Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan so zugegeben, dass die Innentemperatur nicht über 30 °C ansteigt. Nach der Alkylzugabe wird der Kryostat ausge-
- 40 schaltet und ca. 2 h bei langsamster Rührerdrehzahl nachgerührt. Die Suspension wird mit Stickstoffüberdruck filtriert, der Filterkuchen dreimal mit je 12 l Toluol gewaschen. Der Feststoff wird in 11 l Toluol resuspendiert und zu der Suspension 291 g Dimethylcyclohexylammonium-Tetrakis(pentafluorophenyl)borat zuge-
- 45 geben. Anschließend wird auf 80 °C Innentemperatur erhitzt und 30 min. bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird der Komplex *rac*-Dimethylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconiumdichlorid zuge-



geben und weitere 1,5 Stunden bei 80°C gerührt. Danach wird der Katalysator bei ca. 80 °C Innentemperatur im Vakuum (ca. 40 mbar) getrocknet.

## 5 Homopolymerisationen

### Versuch 103:

Ein trockener 16 dm<sup>3</sup>-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propen gefüllt. Als Scavenger wurden 8 cm<sup>3</sup> 20 Gew.%iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Fa. Witco) zugesetzt und der Ansatz 15 min bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 1,5 g des Katalysators A1 in 20 cm<sup>3</sup> Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 65 °C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 2,05 kg Polypropylen-Pulver.  $M_w$ : 260.000 g/mol;  $M_w/M_n$ : 3,6. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: Verhältnis der Signalintensitäten mm-Triade / mr-Triade / rr-Triade: 96,0 / 2,9 / 1,1. Verhältnis mm-Triade / 2,1-Insertion: 1230 / 10. Verhältnis 2,1-Insertion / 1,3-Insertion: 3 / 1.

### Vergleichsversuch 104:

Die Polymerisation aus Versuch @ wurde wiederholt mit 1,1 g des im Vergleichskatalysator B. Es resultierten 3,09 kg Polypropylen-Pulver.  $M_w$ : 514.000 g/mol;  $M_w/M_n$ : 3,3. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: Verhältnis der Signalintensitäten mm-Triade / mr-Triade / rr-Triade: 97,6 / 2,0 / 0,4. Verhältnis mm-Triade / 2,1-Insertion: 485 / 10.

### Vergleichsversuch 105:

Die Polymerisation aus Versuch @ wurde wiederholt mit 38,8 cm<sup>3</sup> 20 Gew.%iger Triisobutylaluminium-Lösung in Varsol (Fa. Witco) als Scavenger. 630 mg des Vergleichskatalysators C wurden zugesetzt. Unmittelbar nach dem Katalysator wurden 63 mg Atmer zudosiert. Es resultierten 2,59 kg Polypropylen-Pulver.  $M_w$ : 350.000 g/mol;  $M_w/M_n$ : 3,4. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: Verhältnis der Signalintensitäten mm-Triade / mr-Triade / rr-Triade: 98,3 / 1,3 / 0,4. Verhältnis mm-Triade / 2,1-Insertion: 1100 / 10.

Copolymerisationen

### Versuch 106:

Ein trockener 5 dm<sup>3</sup>-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 3 dm<sup>3</sup> flüssigem Propen gefüllt. Anschließend wurde Ethylen zudosiert, bis



sich bei 30 °C eine Druckerhöhung von 500 Pa eingestellt hatte. Als Scavenger wurden 2,3 cm<sup>3</sup> 20 Gew.%iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Fa. Witco) zugesetzt, der Ansatz 15 min gerührt und anschließend auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurde eine Suspension von 250 mg des Katalysators A1 in 6 cm<sup>3</sup> Heptan in den Reaktor gegeben. Unmittelbar anschließend wurden 25 mg Atmer 163 zudosiert. Die Polymerisation wurde nach 10 min durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 5 g Polypropylen-Copolymerisat.  $M_w$ : 307.000 g/mol;  $M_w/M_n$ : 3,2. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: Signalintensitäten: C<sup>1</sup>: 74,171; C<sup>5</sup> und C<sup>12</sup>: 14,780; C<sup>7</sup>: 6,203; C<sup>9</sup> und C<sup>10</sup>: 1,931; C<sup>6</sup> und C<sup>13</sup>: 2,289; C<sup>15</sup> und C<sup>16</sup>: 0,625. Daraus ergibt sich Ethyleneinbau: 10,0 %. In Diethylether löslicher Anteil: 0,54 %.

15 GPC-IR-Spektroskopie: Die Spektren werden so zusammengefasst, dass je eine chromatographische Minute einem Spektrum entspricht (120 Scans / Spektrum).

20	Retentionszeit [min]	Molmassenbereich [g/mol]	Anteil der Fraktion [Gew.%]	PE-Anteil [mol%]
	16 bis 17	4,5e6 - 1,1e6	4,4	10,8
	17 bis 18	1,1e6 - 4,2e5	13,3	9,8
	18 bis 19	4,2e5 - 2e5	21,6	10,0
25	19 bis 20	2e5 - 1,1e5	23,0	11,0
	20 bis 21	1,1e5 - 6,5e4	17,6	11,1
	21 bis 22	6,5e4 - 3,8e4	11,6	11,0
	22 bis 23	3,8e4 - 2,2e4	5,8	12,0

Die Abweichungen zwischen den einzelnen Fraktionen sind im Rahmen der Messgenauigkeit ( $\pm 1$  %) und rein statistischer Natur. Eine Unterteilung in schmalere Fraktionen weist ein analoges Ergebnis auf.

#### Versuch 107

35 Ein trockener 16 dm<sup>3</sup>-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Ethylen gespült worden war, wurde mit Ethylen gefüllt, bis sich bei 30 °C eine Druckerhöhung von 500 Pa eingestellt hatte. Anschließend wurden 10 l flüssiges Propen zugegeben und als Scavenger 8 cm<sup>3</sup> 20 Gew.%iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Fa. Witco) zugesetzt, der Ansatz 15 min gerührt und anschließend auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurde eine Suspension von 1,1 g des Katalysators A1 in Heptan in den Reaktor gegeben. Unmittelbar anschließend wurden 110 mg Atmer 163 zudosiert. 45 Die Polymerisation wurde nach 10 min durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 22 g Polypropylen-Copolymerisat.  $M_w$ : 362.000 g/mol;  $M_w/M_n$ : 3,1.



## 95

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum: Signalintensitäten:  $\text{C}^1$ : 91,243;  $\text{C}^5$  und  $\text{C}^{12}$ : 4,741;  $\text{C}^7$ : 2,222;  $\text{C}^9$  und  $\text{C}^{10}$ : 0,686;  $\text{C}^6$  und  $\text{C}^{13}$ : 0,574;  $\text{C}^{15}$  und  $\text{C}^{16}$ : 0,534. Daraus ergibt sich Ethyleneinbau: 3,2 %.

## 5 Vergleichsversuch 108

Die Polymerisation aus Versuch 106 wurde wiederholt mit 250 mg des Vergleichskatalysators B. Es resultierten 31 g Polypropylen-Copolymerisat.  $M_w$ : 273.000 g/mol;  $M_w/M_n$ : 3,2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum: 10 Signalintensitäten:  $\text{C}^1$ : 76,419;  $\text{C}^5$  und  $\text{C}^{12}$ : 13,199;  $\text{C}^7$ : 5,600;  $\text{C}^9$  und  $\text{C}^{10}$ : 1,531;  $\text{C}^6$  und  $\text{C}^{13}$ : 2,220;  $\text{C}^{15}$  und  $\text{C}^{16}$ : 1,032. Daraus ergibt sich Ethyleneinbau 9,0 %.

## Vergleichsversuch 109

15

Die Polymerisation aus Versuch 106 wurde wiederholt mit mit 11,7 cm<sup>3</sup> 20 Gew.%iger Triisobutylaluminium-Lösung in Varsol (Fa. Witco) als Scavenger und 190 mg des Vergleichskatalysators C. Es resultierten 7 g Polypropylen-Copolymerisat.  $M_w$ : 95.700 g/mol; 20  $M_w/M_n$ : 2,6.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum: Signalintensitäten:  $\text{C}^1$ : 74,745;  $\text{C}^5$  und  $\text{C}^{12}$ : 14,393;  $\text{C}^7$ : 6,009;  $\text{C}^9$  und  $\text{C}^{10}$ : 1,764;  $\text{C}^6$  und  $\text{C}^{13}$ : 2,591;  $\text{C}^{15}$  und  $\text{C}^{16}$ : 0,498. Daraus ergibt sich ein Ethyleneinbau von 9,8 %.

25

30

35

40

45



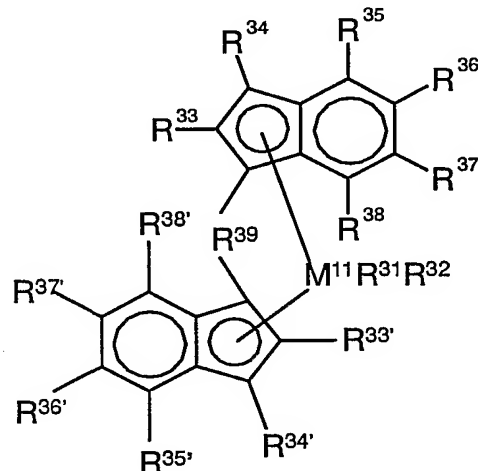
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere zur  
 5 Copolymerisation von Propylen mit mindestens einem weiteren  
 Olefin, bei dem die Polymerisation in Gegenwart eines Kataly-  
 satorsystem das mindestens einen Cokatalysator und mindestens  
 ein speziell substituiertes Metallocen der Formel (I)

10

15

20



(I)

25 worin

25

M¹¹

ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente  
 ist,

30

R³¹, R³²

sind gleich oder verschieden und ein Wasserstoffatom, eine  
 C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₂₀-Aryl-  
 gruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe,  
 eine OH-Gruppe, eine N(R³²)₂-Gruppe, wobei R³² eine C₁- bis  
 35 C₁₀-Alkylgruppe oder C₆ bis C₁₄-Arylgruppe ist, oder ein Halo-  
 genatom bedeuten, wobei R³¹ und R³² auch cyclisch verbunden  
 sein können,

40

R³⁴, R³⁶, R³⁷ und R³⁸ sowie R³⁴', R³⁶', R³⁷' und R³⁸'

sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoff-  
 atom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear,  
 cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C₁-C₁₀-Alkyl-  
 gruppe, C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine  
 C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine  
 45 C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe.



$R^{33}$  und  $R^{33'}$   
sind gleich oder verschieden, wobei

$R^{33}$

5 die Bedeutung von  $R^{33'}$  hat oder eine in  $\alpha$ -Position unverzweigte Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert sein kann, z.B. eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppe,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenylgruppe,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe oder  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe, bedeutet,

10

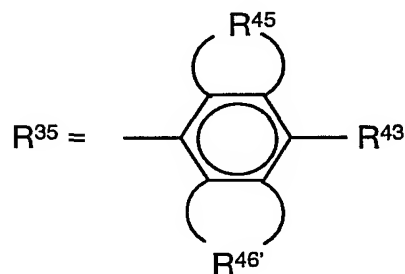
$R^{33'}$

eine in  $\alpha$ -Position cyclisierte oder eine in  $\alpha$ -Position verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert sein kann, z.B. eine  $C_3$ - $C_{20}$ -Alkylgruppe,  $C_3$ - $C_{20}$ -Alkenylgruppe, 15  $C_6$ - $C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe oder eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe, bedeutet,

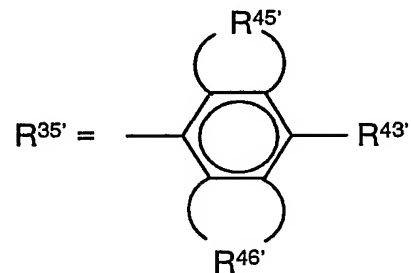
$R^{35}$ ,  $R^{35'}$

20 sind gleich oder verschieden und bedeuten eine  $C_6$  bis  $C_{20}$ -Arylgruppe, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten  $R^{43}$  bzw.  $R^{43'}$  tragen,

25



30



35

$R^{35}$  und  $R^{35'}$  dürfen nicht die Kombinationen Phenyl und 1-Naphthyl bzw. 1-Naphthyl und Phenyl sein, wenn  $R^{33}$  Methyl oder Ethyl und  $R^{33'}$  Isopropyl bedeuten,

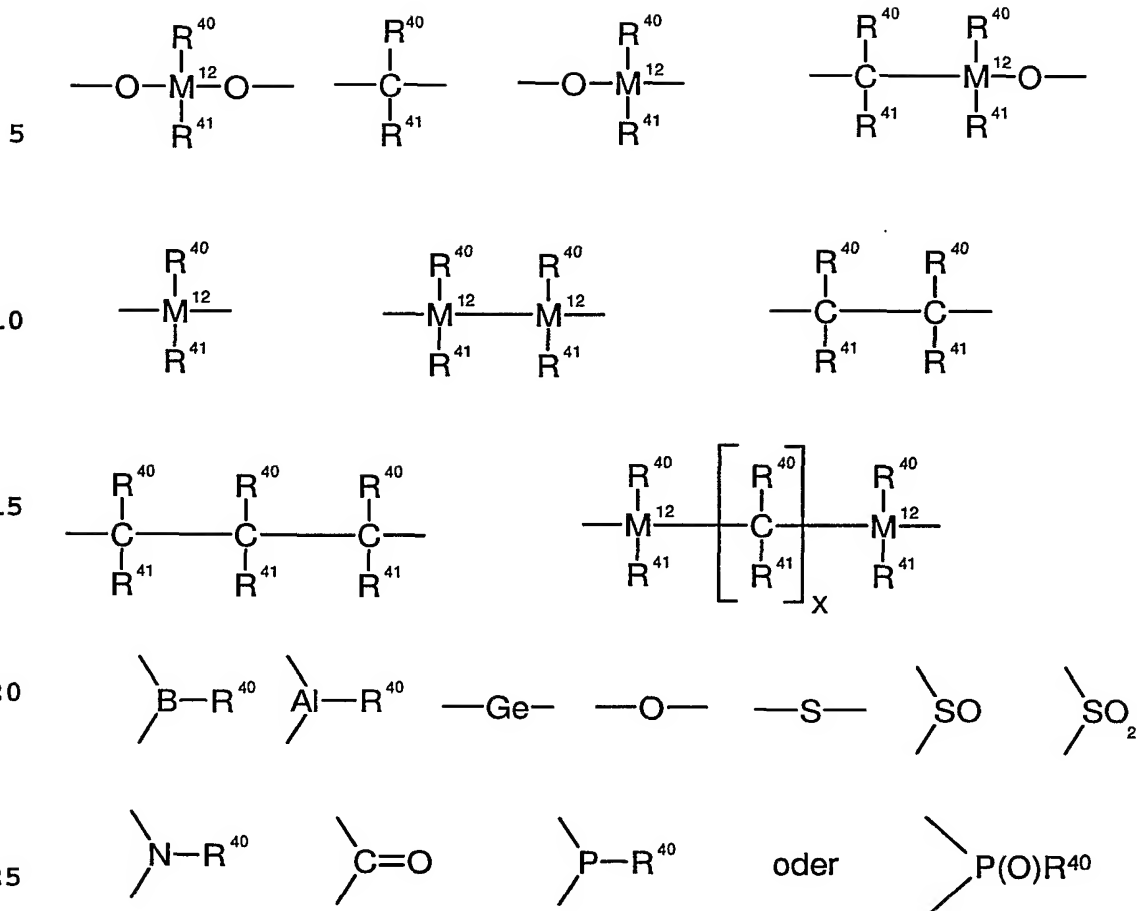
$R^{39}$

40

bedeutet eine Verbrückung:

45





R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup>

30 können, auch bei gleicher Indizierung, gleich oder verschieden sein und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten, wie eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl-, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy-,  
 35 eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl-, oder eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe. R<sup>40</sup> und R<sup>41</sup> können jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. x bedeutet eine ganze Zahl von Null bis  
 18,

40

M<sup>12</sup>

bedeutet Silizium, Germanium oder Zinn,

R<sup>39</sup>

45 kann auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen,



R<sup>43</sup>

bedeutet ein Wasserstoffatom, falls R<sup>35</sup> von R<sup>35'</sup> verschieden ist, oder ein C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, ein C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkenylrest, ein C<sub>6</sub> bis C<sub>18</sub>-Arylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylalkylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkylarylrest, ein C<sub>8</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylalkenylrest, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, -N(R<sup>44</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>44</sup>)<sub>2</sub>, -SR<sup>44</sup>, -Si(R<sup>44</sup>)<sub>3</sub>, -N(R<sup>44</sup>)<sub>3+</sub> oder -P(R<sup>44</sup>)<sub>3+</sub> bedeuten, wobei die Reste R<sup>44</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe,

R<sup>43'</sup>

bedeutet Wasserstoff oder die für R<sup>43</sup> genannten Bedeutungen. R<sup>45</sup>, R<sup>45'</sup>, R<sup>46</sup> und R<sup>46'</sup> bedeuten Wasserstoff oder C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, Alkenyl- oder Alkyl-Ringsysteme, die auch mit den Resten R<sup>36</sup>, R<sup>36'</sup> oder R<sup>34</sup>, R<sup>34'</sup> verknüpft sein können, enthält, erfolgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

M<sup>11</sup>

Zirkonium oder Hafnium ist,

R<sup>31</sup> und R<sup>32</sup>

gleich oder verschieden sind und eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe oder ein Halogenatom bedeuten, wobei R<sup>31</sup> und R<sup>32</sup> auch cyclisch verbunden sein können,

R<sup>33</sup>, R<sup>33'</sup>

verschieden sind,

R<sup>33</sup>

bedeutet eine lineare C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine lineare C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe,

R<sup>33'</sup>

eine in  $\alpha$ -Position cyclisierte oder eine in  $\alpha$ -Position verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe, bei der das Atom in  $\alpha$ -Position an insgesamt drei Kohlenstoffatome gebunden ist, z.B. eine C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-



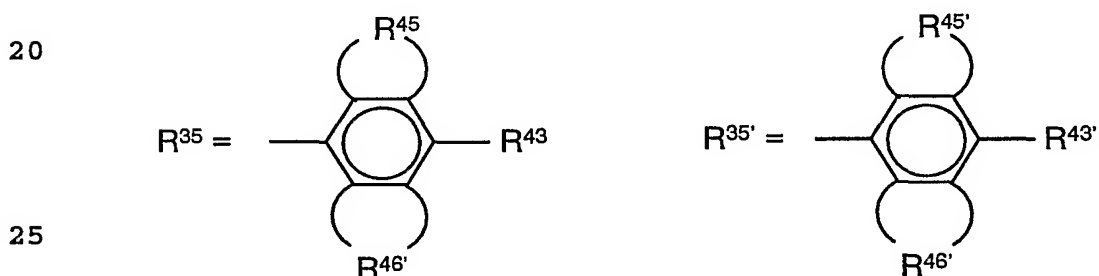
## 100

gruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Arylalkenylgruppe bedeutet,

- 5 R<sup>34</sup>, R<sup>36</sup>, R<sup>37</sup> und R<sup>38</sup> sowie R<sup>34'</sup>, R<sup>36'</sup>, R<sup>37'</sup> und R<sup>38'</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann,

- 10 R<sup>39</sup> bedeutet R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>Si=, R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>Ge=, R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>C= oder -(R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>C-CR<sup>40</sup>R<sup>41</sup>)-, wobei R<sup>40</sup> und R<sup>41</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl bedeuten,

- 15 R<sup>45</sup>, R<sup>45'</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten eine C<sub>6</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylgruppe, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R<sup>43</sup> bzw. R<sup>43'</sup> tragen,



- 30 R<sup>43</sup> bedeutet ein C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, ein C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkenylrest, ein C<sub>6</sub> bis C<sub>18</sub>-Arylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylalkylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkylarylrest, ein C<sub>8</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylalkenylrest, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, -N(R<sup>44</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>44</sup>)<sub>2</sub>, -SR<sup>44</sup>, -Si(R<sup>44</sup>)<sub>3</sub>, -N(R<sup>44</sup>)<sup>3+</sup> oder -P(R<sup>44</sup>)<sup>3+</sup> bedeuten, wobei die
- 35 Reste R<sup>44</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe oder eine
- 40 C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe.

- 45 R<sup>43'</sup> bedeutet die für R<sup>43</sup> genannten Bedeutungen oder Wasserstoff, R<sup>45</sup>, R<sup>45'</sup>, R<sup>46</sup> und R<sup>46'</sup> bedeuten Wasserstoff oder ein C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Aryl-Ringsystem.



## 101

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß
- M<sup>11</sup>
- 5 Zirkonium ist,
- R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>  
gleich sind und für Chlor, Methyl oder Phenolat stehen,
- 10 R<sup>33</sup>, R<sup>33'</sup>  
verschieden sind.
- R<sup>33</sup>  
bedeutet Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl.
- 15 R<sup>33'</sup>  
eine in  $\alpha$ -Position cyclisierte oder eine in  $\alpha$ -Position ver-  
zweigte Kohlenwasserstoffgruppe, bei der das Atom in  $\alpha$ -Posi-  
tion an insgesamt drei Kohlenstoffatome gebunden ist, z.B.
- 20 eine C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe bedeu-  
tet,
- R<sup>39</sup>  
ist R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>Si=, R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>C= oder -(R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>C-CR<sup>40</sup>R<sup>41</sup>)-, worin R<sup>40</sup> und
- 25 R<sup>41</sup> gleich oder verschieden sind und Phenyl oder Methyl bedeu-  
ten.
- Die Reste, R<sup>34</sup>, R<sup>36</sup>, R<sup>37</sup> und R<sup>38</sup> sowie R<sup>34'</sup>, R<sup>36'</sup>, R<sup>37'</sup> und R<sup>38'</sup>  
sind Wasserstoff.
- 30 R<sup>35</sup>, R<sup>35'</sup>  
sind gleich oder verschieden und bedeuten eine C<sub>6</sub> bis  
C<sub>20</sub>-Arylgruppe, insbesondere eine Phenyl- oder 1-Naphthyl-  
Gruppe, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Inde-  
nylring einen Substituenten R<sup>43</sup> bzw. R<sup>43'</sup> trägt, wobei R<sup>43</sup> bzw.
- 35 R<sup>43'</sup> ein verzweigter C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>- Alkylrest, ein verzweigter  
C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>- Alkenylrest, ein verzweigter C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>- Alkyl-  
arylrest oder ein Si(R<sup>44</sup>)<sub>3</sub> -Rest mit R<sup>44</sup> in der besonders be-  
vorzugten Bedeutung von R<sup>33</sup> ist, wobei die Kohlenwasser-  
stoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilha-
- 40 logeniert sein können, ist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß
- 45



102

 $M^{11}R^{31}R^{32}$  $ZrCl_2$ ,  $Zr(CH_3)_2$ ,  $Zr(O-C_6H_5)_2$  $R^{33}$ 

5 Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl,

 $R^{33'}$ 

10 Isopropyl, sec-Butyl, Cyclobutyl, 1-Methylbutyl, 1-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-enyl, Cyclopent-3-enyl, Cyclohex-2-enyl, Cyclohex-3-enyl, para-Methyl-cyclohexyl,

$R^{34}$ ,  $R^{36}$ ,  $R^{37}$  und  $R^{38}$  sowie  $R^{34'}$ ,  $R^{36'}$ ,  $R^{37'}$  und  $R^{38'}$   
Wasserstoff,

15

 $R^{35}$ ,  $R^{35'}$ 

20 p-Isopropyl-phenyl, p-tert.-Butyl-phenyl, p-s-Butyl-phenyl, p-Cyclohexyl, p-Trimethylsilyl-phenyl, p-Adamantyl-phenyl, p-(Trisfluor)trimethyl-phenyl,

 $R^{39}$ 

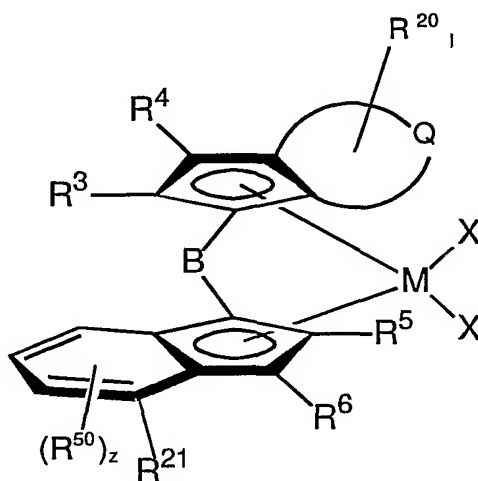
25 Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden, 1-Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden, Dimethylmethylen, Phenylmethylen, Diphenylmethylen, ist.

## 5. Verbindungen der Formel (II)

30

35

40



(II)

worin

45



M

gleich Ti, Zr oder Hf ist, besonders bevorzugt Zirkonium,

R<sup>3</sup>

- 5 gleich ein Wasserstoffatom, ein C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder Octyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>-Alkyl-  
alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-Heteroaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl, fluorhaltiges C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, fluorhaltiges  
10 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl oder fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl ist,

R<sup>5</sup>

- 15 ungleich R<sup>3</sup> ist und isobutyl, isopropyl, isopentyl, isohexyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl ist,

R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>50</sup>

- 20 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Al-  
kenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylalkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-Heteroaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl, fluorhaltiges C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, fluorhaltiges C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl oder  
25 fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl ist,

R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>

- gleich oder verschieden sind eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppe, die gege-  
benenfalls substituiert sein kann, insbesondere Phenyl, To-  
lyl, Xyl, tert.-Butylphenyl, 3, 5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-  
30 tert-butyl-phenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Trimethylsilyl-phenyl, Me-  
thoxy-phenyl, Naphthyl, Acenaphthyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-Heteroaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-  
aryl, fluorhaltiges C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl oder fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl sind und zwei Reste  
35 R<sup>20</sup> oder R<sup>21</sup> ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden können, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann, wobei R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> nicht gleichzeitig Naphtyl, Phenyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, sowie Mischungen aus Naphtyl und Phenyl sein dürfen,

X

- 40 ein Halogenatom, insbesondere Chlor, Alkylgruppe, insbesondere Methyl, oder substituierte oder unsubstituierte Pheno-  
late ist,

45



Q

ein C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl-Ringsystem welches seinerseits durch R<sup>20</sup> substituiert sein kann, ein Heteroaryl die mit dem Cyclopentadienylring Azapentalene, Thiopentalen oder Phosphorpentalene bilden, welche ihrerseits durch R<sup>20</sup> substituiert sein können  
 5 z  
 eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3 ist,

1

10 gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen Null und 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 1 sind,

B

15 ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten bezeichnet,

ausgenommen rac-Me<sub>2</sub>Si[2-i-Pr-4-(1-Naphtyl)ind)(2'-Me-4'-PhInd)]ZrCl<sub>2</sub>, rac-Me<sub>2</sub>Si[2-i-Pr-4-(1-Naphtyl)ind)(2'-Me-4',5'-BenzInd)]ZrCl<sub>2</sub>, rac-Me<sub>2</sub>Si[2-i-Pr-4-(1-Naphtyl)ind)(2'-Me-4',5'-BenzInd)]ZrCl<sub>2</sub>,  
 20 rac-Me<sub>2</sub>Si[2-i-Pr-4-phenylind)(2'-Ethyl-4'-PhInd)]ZrCl<sub>2</sub>, rac-Me<sub>2</sub>Si[2-i-Pr-4-(1-Naphtyl)ind)(2'-Ethyl-4'-PhInd)]ZrCl<sub>2</sub>, rac-Me<sub>2</sub>Si[2-i-Pr-4-Phind)(2'-Ethyl-4'-(1-naphtyl)Ind)]ZrCl<sub>2</sub>, rac-Me<sub>2</sub>Si[2-i-Pr-4-Phind)(2'-Me-4' PhInd)]ZrCl<sub>2</sub> und rac-  
 25 Me<sub>2</sub>Si[2-i-Pr-4-(1-Naphtyl)ind)(2'-Ethyl-4',5'-BenzInd)]ZrCl<sub>2</sub>.

6. Verbindungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß B für die Gruppe M<sup>3</sup>R<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, worin M<sup>3</sup> Silicium ist und R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> gleich oder verschieden eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, Trialkylsilyl, insbesondere Trimethylsilyl, Triarylsilyl oder eine Alkyl-Aryl-Silyl Gruppe bedeuten, steht.  
 30

7. Verbindungen gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß B für eine Gruppe Si(Me)<sub>2</sub>, Si(Ph)<sub>2</sub>, Si(MeEt), Si(PhMe), Si(PHEt), Si(Et)<sub>2</sub>, worin Ph für substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl und Et für Ethyl steht, bedeutet.  
 35

8. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß  
 40

M

gleich Zirkonium ist,

45



- 5       $R^3$   
gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylgruppe, bevorzugt eine Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, n-Hexyl oder Octyl sind, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl ist,
- 10       $R^5$   
gleich isobutyl, isopropyl, isopentyl, cyclopentyl, cyclohexyl ist,
- 15       $R^4, R^6$   
gleich Wasserstoffatome sind,
- 20       $R^{20}, R^{21}$   
gleich oder verschieden den Indenylring in Position 4 substituieren und eine  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylgruppe, die gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere Phenyl, Toly, Xylyl, tert.-Butylphenyl, 3, 5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-tert-butyl-phenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Trimethylsilyl-phenyl, Methoxy-phenyl, Naphthyl, Acenaphthyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl,  $C_5$ - $C_{18}$ -Heteroaryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl, fluorhaltiges  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl, fluorhaltiges  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl oder fluorhaltiges  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl sind und zwei Reste  $R^{20}$  oder  $R^{21}$  ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden können, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann, wobei  $R^{20}$  und  $R^{21}$  nicht gleichzeitig Naphtyl, Phenyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, sowie Mischungen aus Naphtyl und Phenyl sein dürfen,
- 30      X  
Chlor, Methyl ist,
- 35      Q  
ein  $C_4$ -Aryl, welche mit dem Cyclopentadienylring ein Indenylsystem bilden, welches seinerseits durch  $R^{20}$  substituiert sein kann, Heteroaryl die mit dem Cyclopentadienylring Azapentalene, Thiopentalen oder Phosphorpentalene bilden, welche ihrerseits durch  $R^{20}$  substituiert sein können, ist,
- 40      1  
gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen Null und 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 1 ist,
- 45



B

ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten bezeichnet, wobei bevorzugt B gleich  $\text{Si}(\text{Me})_2$ ,  $\text{Si}(\text{Ph})_2$ ,  $\text{Si}(\text{Et})_2$ ,  $\text{Si}(\text{MePh})$  ist.

5

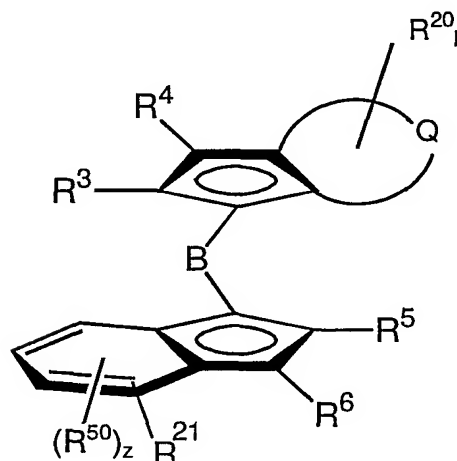
9. Verbindung gemäß Anspruch 5 worin die Formel (II) für Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl 4-(1-naphtyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl)-1-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl) zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-methyl-thiapentenyl)(2-isopropyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-methyl-4,5 benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl 4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-methyl 4-(1-naphtyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid oder Mischungen derselben steht.

10. Verbindung der Formel (IIa)

30

35

40



(IIa)

worin

45



- $R^3$   
gleich ein Wasserstoffatom, ein  $C_1$ - $C_{20}$  - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder Octyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{15}$ -Alkyl-  
5 alkenyl,  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl,  $C_5$ - $C_{18}$ -Heteroaryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl, fluorhaltiges  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, fluorhaltiges  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl, fluorhaltiges  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl oder fluorhaltiges  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl ist,
- 10  $R^5$   
ungleich  $R^3$  ist und isobutyl, isopropyl, isopentyl, isohexyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl ist,
- $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^{50}$   
15 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{20}$  - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Al-  
kenyl,  $C_3$ - $C_{15}$ -Alkylalkenyl,  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl,  $C_5$ - $C_{18}$ -Heteroaryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl, fluorhaltiges  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  
20 fluorhaltiges  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl, fluorhaltiges  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl oder fluorhaltiges  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl ist,
- $R^{20}$ ,  $R^{21}$   
gleich oder verschieden sind eine  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylgruppe, die gege-  
25 benenfalls substituiert sein kann, insbesondere Phenyl, To-  
lyl, Xylyl, tert.-Butylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-  
tert-butyl-phenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Trimethylsilyl-phenyl, Me-  
thoxy-phenyl, Naphthyl, Acenaphthyl, Phenanthrenyl oder Ant-  
hraceny,  $C_5$ - $C_{18}$ -Heteroaryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkyla-  
30 ryl, fluorhaltiges  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl, fluorhaltiges  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl  
oder fluorhaltiges  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl sind und zwei Reste  $R^{20}$   
oder  $R^{21}$  ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden kön-  
nen, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann,  
wobei  $R^{20}$  und  $R^{21}$  nicht gleichzeitig Naphtyl, Phenyl, Phenant-  
35 hrenyl oder Anthracenyl, sowie Mischungen aus Naphtyl und  
Phenyl sein dürfen,
- $Q$   
ein  $C_4$ - $C_{24}$ -Aryl-Ringsystem welches seinerseits durch  $R^{20}$  sub-  
40 stituiert sein kann, ein Heteroaryl die mit dem Cyclopenta-  
dienylring Azapentalene, Thiopentalen oder Phosphorpentalene  
bilden, welche ihrerseits durch  $R^{20}$  substituiert sein können
- $z$   
45 eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3 ist,



- 1  
gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen Null und 4,  
bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 1 sind,
- 5        B  
ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Inden-  
nylresten bezeichnet, ist.
- 10       11. Katalysatorsystem enthaltend ein oder mehrere Verbindung ge-  
mäß einem der Ansprüche 5 bis 9 sowie ein oder mehrere Coka-  
talsatoren und/oder einen oder mehrere Träger.
- 15       12. Verwendung einer Verbindung der Formel (IIa) gemäß Anspruch  
10 zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II) gemäß An-  
spruch 5.
- 20       13. Verwendung einer oder mehrer Verbindungen der Formel (II) ge-  
mäß einem der Ansprüche 5 bis 9 zur Herstellung eines Poly-  
olefins.
- 25       14. Verwendung eines Katalysatorsystem gemäß Anspruch 11 zur Her-  
stellung eines Polyolefins.
- 30       15. Verwendung gemäß Anspruch 14 zur Herstellung von Copolymeren  
mit verschiedenen Olefinen, insbesondere von Polypropylen-Co-  
polymeren.
- 35       16. Verwendung gemäß Anspruch 15 zur Herstellung von Ethylen-Pro-  
pylen Copolymeren.
- 40       17. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisa-  
tion eines oder mehrer Olefine in Gegenwart einer oder mehrer  
Verbindungen der Formel (II) gemäß den Ansprüchen 5 bis 9.
- 45       18. Propylen-Homo- oder Copolymere erhältlich durch Umsetzung von  
Propylen mit gegebenenfalls mindestens einem weiteren Olefin,  
gemäß den Verfahrensbedingungen nach den Ansprüchen 1 bis 4  
oder 17.
19. Homo- oder Randomcopolymere der Propylens nach Anspruch 18,  
dadurch gekennzeichnet, daß 80 bis 100 Gew.-% dieser Polyme-  
ren in der TREF-Analyse innerhalb eines Temperaturintervalls  
eluiert werden, das sich von 15°C unterhalb bis zu 15°C ober-  
halb der Temperatur mit der maximalen Elution erstreckt.



20. Propylen-Randomcopolymere nach den Ansprüchen 18 bis 19 mit mindestens vier Regiofehlern pro Polymerkette.
21. Propylen-Randomcopolymere nach den Ansprüchen 19 und 20.
22. Propylen-Impact-Copolymere nach Anspruch 18.
23. Propylen-Impact-Copolymere nach Anspruch 22, enthaltend Homo- und/oder Random-Copolymere des Propylens nach den Ansprüchen 19 und/oder 20.
24. Verwendung von Propylen-Impact-Copolymeren, gemäß den Ansprüchen 22 bis 23 im Audio-, Video-, Computerbereich; im Medizinbereich; für Molkerei- und Lebensmittelverpackungen; im Haushaltsartikelbereich; im Büroartikelbereich, im Kosmetikverpackungsbereich; im Waschmittelverpackungsbereich; im Sanitärbereich, im Elektrogerätebereich; im Lager- und Transportbehälterbereich; im Spielzeugbereich, im Laborbedarfsbereich; im Kraftfahrzeugbereich; im Möbelbereich und im Gartenbedarfsbereich.
25. Random-Propylen-Ethylencopolymere mit 0.01 bis 50 Gew-% Ethylengehalt, einer Molmasse  $M_w$  (gemessen mit der Gelpermeationschromatographie) im Bereich von 100.000 bis 1.000.000 g/mol, einem  $M_w/M_n$  (gemessen mit der Gelpermeationschromatographie) im Bereich von 1.8 bis 4.0, einem Verhältnis der Intensitäten des Signals für  $C_1$  zu der Summe der Intensitäten der Signale für  $C_{15}$  und  $C_{16}$  (jeweils ermittelt aus dem  $^{13}C$ -NMR-Spektrum der erfindungsgemäßen Random Copolymere) von mehr als 100, einem Verhältnis der Intensitäten des Signals für  $C_7$  zu der Summe der Intensitäten der Signale für  $C_9$  und  $C_{10}$  (jeweils ermittelt aus dem  $^{13}C$ -NMR-Spektrum der erfindungsgemäßen Random Copolymere) von mehr als 0,1.
26. Random-Propylen-Ethylencopolymere nach Anspruch 25 mit einem Mindestgehalt an 2,1-Insertionen (gemessen mit  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie) von Propenmonomeren ((intra-chain-)Regiofehler) von mindestens vier (intra-chain-)Regiofehlern pro Polymerkette.
27. Random-Propylen-Ethylencopolymere nach den Ansprüchen 25 und 26 und einer Schwankungsbreite des Ethyleneinbaus, bezogen auf Copolymerfraktionen unterschiedlicher Molmasse, um maximal 10 Gew.-% zwischen den Copolymerfraktionen (ermittelt durch TREF gemäß experimentellem Teil).



## 110

28. Random-Propylen-Ethylencopolymere nach den Ansprüchen 25 bis 27 und einer TREF-Elutionscharakteristik (gemäß experimentellem Teil), wobei 80 bis 100 Gew.-% des Copolymeren innerhalb eines Temperaturintervalls eluiert werden, das sich von 15°C unterhalb bis 15°C oberhalb der Peaktemperatur der Temperatur mit der maximalen Elution ("Peaktemperatur") erstreckt.

10

15

20

25

30

35

40

45